ÜBER DAS KOMPLEXCHEMISCHE VERHALTEN DES VANADIUM-(N-CHLORIMID)-TRICHLORIDS, $Cl_3V{\equiv}N{-}Cl$ DIE KRISTALLSTRUKTUR DER MOLEKÜLKOMPLEXE $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ UND $Cl_3(bipy)VNCl$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Klaus-Peter Lörcher

aus Karlsruhe

1977

ÜBER DAS KOMPLEXCHEMISCHE VERHALTEN DES VANADIUM-(N-CHLORIMID)-TRICHLORIDS, $Cl_3V{\equiv}N{-}Cl$ DIE KRISTALLSTRUKTUR DER MOLEKÜLKOMPLEXE $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ UND $Cl_3(bipy)VNCl$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus-Peter Lörcher
aus Karlsruhe

1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	:	5. April 1977
Dekan	:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter	:	Prof. Dr. E. Lindner

Je mehr sich die Erforschung der Natur, die Erfahrungen und Versuche häufen, desto schwankender werden die Theorien. Es ist aber immer gut, sie nicht gleich deswegen aufzugeben. Denn jede Hypothese, die gut war, dient wenigstens, die Erscheinungen bis auf ihre Zeit gehörig zusammen zu denken und zu behalten ...

Georg Chr. Lichtenberg
(1742 - 1799)

Die vorliegende Arbeit wurde am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. J. Strähle
ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Strähle
möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich für die Überlassung des Themas und die wertvollen Anregungen und Diskussionen danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 4

A UMSETZUNGEN VON VANADIUM-(N-CHLORIMID)-TRICHLORID MIT LEWISSÄUREN 4

1. Umsetzungen von Cl_3VNCl mit BCl_3, $AlCl_3$ und AsF_3. 4

2. Die Reaktion des Cl_3VNCl mit $SbCl_5$ 5

2.1. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ 5

2.2. Das IR-Spektrum von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ 7

2.3. Kristalldaten und Raumgruppe 10

2.4. Gewinnung der Reflexintensitäten 12

2.5. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur 13

2.6. Diskussion der Struktur 20

B UMSETZUNGEN VON VANADIUM-(N-CHLORIMID)-TRICHLORID MIT LEWISBASEN 27

1. Die Reaktion des Cl_3VNCl mit 2,2'-Bipyridyl 29

1.1. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(bipy)VNCl$ 29

1.2. Das IR-Spektrum des $Cl_3(bipy)VNCl$ 30

1.3. Kristalldaten und Raumgruppe 32

1.4. Gewinnung der Reflexintensitäten 34

1.5. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur 34

1.6. Diskussion der Struktur 40

Seite

1.7. Diskussion der Bindungsverhältnisse in der VNCl-Gruppierung 49

2. Die Reaktionen des Cl_3VNCl mit Pyridin 53

2.1. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(py)VNCl$ 53

2.2. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(py)_2VNCl$ 56

3. Die Reaktionen des Cl_3VNCl mit tertiären Phosphinen 61

3.1. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ 61

3.2. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(Bu_3P)VNCl$ 62

3.3. Diskussion der ^{31}P-NMR-Spektren 63

EXPERIMENTELLER TEIL 67

1.Allgemeines zur Ausführung der Experimente 68

2. Ausgangsverbindungen 68

3. Analysenmethoden 70

3.1. Vanadiumanalysen 70

3.2. Antimonanalysen 70

3.3. Chloranalysen 71

3.4. Kohlenstoff-,Stickstoff-und Wasserstoff-analysen 71

4. Darstellungsmethoden 71

4.1. Darstellung von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ 71

4.2. Umsetzung von Cl_3VNCl mit AsF_3 72

4.3. Darstellung von $Cl_3(bipy)VNCl$ 73

Seite

4.4. Darstellung von $Cl_3(py)VNCl$ 75
4.5. Darstellung von $Cl_3(py)_2VNCl$ 75
4.6. Darstellung von $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ 76
4.7. Darstellung von $Cl_3(Bu_3P)VNCl$ 77
5. Physikalisch-chemische Untersuchungen 78
5.1. IR-, ^{31}P/NMR und Massenspektren 78
5.2. Dichtebestimmungen 79
5.3. Magnetische Messungen 79
5.4. GUINIER-Röntgendiagramme 83
6. F_o-F_c-Tabellen von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ und
$Cl_3(bipy)VNCl$ 90
7. Liste der verwendeten Rechenprogramme 102

ZUSAMMENFASSUNG 104

LITERATURVERZEICHNIS 107

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Metallhalogenide Molybdänpentachlorid, Wolframhexachlorid und Vanadiumtetrachlorid ergeben mit Chlorazid Metallchloridazide, die sich bereits bei Zimmertemperatur in Verbindungen zersetzen, die eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung enthalten. Und zwar bilden sich die Verbindungen Molybdännitridchlorid $MoNCl_3$[1], Wolframnitridchlorid $WNCl_3$[1] und Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid Cl_3VNCl[2].

$$VCl_4 + ClN_3 \longrightarrow VCl_4N_3 + 1/2Cl_2$$

$$VCl_4N_3 \longrightarrow Cl_3VNCl + N_2$$

Letzteres läßt sich auch durch die Umsetzung von Vanadium(III)-nitrid mit Chlor darstellen[3].

$$VN + 2Cl_2 \longrightarrow Cl_3VNCl$$

Am Vanadium-(N-chlorimid)trichlorid ist bemerkenswert, daß es als einzige bisher bekannte Verbindung eine lineare Element-Stickstoff-Chlor-Gruppierung enthält. Bei allen anderen bisher hinsichtlich ihrer Molekülstruktur untersuchten Verbindungen mit einer derartigen Atomanordnung beträgt der Bindungswinkel am Stickstoff 120° oder weniger[4)-10)], so daß man hier im Gegensatz zum Cl_3VNCl davon ausgehen muß, daß es sich um Derivate des Chloramins mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff handelt.

In der Kristallstruktur des Cl_3VNCl[11] sind die einzelnen Cl_3VNCl-Moleküle über Chlorbrücken zu Dimeren verknüpft. Die nächsten Nachbarn des Vanadiums, der Stickstoff und vier Chloratome, bilden eine tetragonale Pyramide, die durch ein weiter entferntes Chloratom eines zweiten Dimeren zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt wird.

Die Elektronenbeugungsuntersuchung am monomeren Cl_3VNCl im Gaszustand[12] ergab, daß die Geometrie der VNCl-Gruppe einschließlich der Abstände V-N = 1.64 Å und N-Cl = 1.59 Å im kristallinen und im gasförmigen Cl_3VNCl innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist. Sie spricht für eine Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung und eine sp-Hybridisierung am Stickstoff. Der gegenüber Chloraminen stark verkürzte N-Cl-Abstand kann durch die sp-Hybridisierung des Stickstoffs erklärt werden.

Die außergewöhnliche Geometrie einer so gebauten V-N-Cl-Gruppe läßt eine große Reaktionsfähigkeit erwarten. Bereits vor längerer Zeit durchgeführte Umsetzungen von Cl_3VNCl mit $SbCl_5$ und Pyridin[2] führten zu der Annahme eines lewisamphoteren Verhaltens, das dahingehend gedeutet wurde, daß das Chloratom der V-N-Cl-Gruppe abgespaltet wird. Und zwar mit der Lewissäure $SbCl_5$ als Cl^--Anion und mit der Lewisbase Pyridin als Cl^+-Kation, wobei die weitgehend ionischen Verbindungen $[Cl_3VN]^+[SbCl_6]^-$ und $[Cl_3VN]^-[Cl\ 2py]^+$ gebildet werden sollen, deren

Strukturen aus schwingungsspektroskopischen Daten abgeleitet wurden[2]. Dieses lewisamphotere Verhalten der N-Cl-Gruppe konnte von DEHNICKE [13] auch bei anderen, meist organischen Verbindungen nachgewiesen werden.

Neuere Untersuchungen ergaben jedoch, daß das Cl_3VNCl gegenüber der starken Lewissäure Bortribromid nicht als Base unter Komplexbildung reagiert, sondern zu VBr_3 bromiert wird[14].

Eine dem Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid vergleichbare Verbindung ist das Triphenylphosphinchlorimin, $(C_6H_5)_3P{=}N{-}Cl$, das bei der Reaktion mit dem Elektronendonator Triphenylphosphin den ionisch aufgebauten Komplex $[(C_6H_5)_3P{=}\bar{N}{-}P(C_6H_5)_3]^+Cl^-$ ergibt. In diesem Fall hat die Base am Stickstoff der N-Cl-Gruppe angegriffen und das Chloratom in einer Art nucleophilen Substitution verdrängt [15].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten zunächst die Umsetzungen von Cl_3VNCl mit $SbCl_5$ und Pyridin erneut aufgegriffen werden und die Reaktionsprodukte durch eine Kristallstrukturbestimmung genau charakterisiert werden. Darüber hinaus sollte durch zusätzliche Reaktionen mit anderen Lewissäuren und Lewisbasen die Kenntnis über das komplexchemische Verhalten von Cl_3VNCl erweitert werden.

A L L G E M E I N E R T E I L

A UMSETZUNGEN DES VANADIUM-(N-CHLORIMID)-TRICHLORIDS MIT LEWISSÄUREN

1. Umsetzungen von Cl_3VNCl mit BCl_3, $AlCl_3$ und AsF_3

Die Umsetzungen von Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid mit der Lewissäure Bortrichlorid erfolgte auf verschiedenen Wegen. Jedoch weder in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Dichlormethan als Lösungsmittel für beide Reaktionspartner, noch in flüssigem BCl_3, in dem sich Cl_3VNCl sehr schlecht löst, fand eine Verbindungsbildung statt. Auch bei einem großen Überschuss an BCl_3 findet in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Quarzampulle unter Druck bis zum Zersetzungspunkt des Cl_3VNCl bei 180°C keine Reaktion statt. Die unterhalb von 180°C in der Ampulle entstandenen, bis zu einem Zentimeter langen Nadeln erwiesen sich als reines Cl_3VNCl.

Ebenso waren Versuche, Aluminiumtrichlorid mit Cl_3VNCl zur Reaktion zu bringen, trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen ohne Erfolg.

Arsentrifluorid hingegen reagiert mit Cl_3VNCl unter

Bildung eines röntgenamorphen grau-grünen Festproduktes uneinheitlicher Zusammensetzung, das keinen Stickstoff und nur noch wenig Chlor enthält und in dem das Vanadium reduziert wurde. Die Reaktion kann sowohl in einer Umlaufapparatur, die in Abbildung 23 im experimentellen Teil gezeigt ist, als auch in einer geschlossenen Quarzampulle bei 130°C erfolgen. Offensichtlich reagiert das Arsentrifluorid unter Zerstörung der VNCl-Gruppe als Fluorierungsmittel und nicht als Lewissäure.

Diese Ergebnisse zeigen recht deutlich, daß sich das Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid gegenüber den Verbindungen BCl_3, $AlCl_3$ und AsF_3 nicht als Lewisbase verhält und offensichtlich nur mit Antimonpentachlorid eine Verbindungsbildung stattfindet.

2. Die Reaktion des Cl_3VNCl mit $SbCl_5$

2.1. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$

Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid wird in einem Überschuß von frischdestilliertem und mit trockenem Chlorgas gesättigtem Antimonpentachlorid gelöst. Nach Erwärmen der tiefroten Lösung auf 90°C liegt Cl_3VNCl zunächst monomer vor. Beim langsamen Abkühlen entsteht $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ als kristalliner, orangefarbener Niederschlag, der unter Schutzgas abfiltriert wird. Das so erhaltene Produkt ist extrem hydrolyseempfind-

lich und im Schlenkrohr auch unter trockener Schutzgasatmosphäre nur wenige Tage unzersetzt haltbar. Beim gelinden Erwärmen zerfällt die Verbindung schon oberhalb von 30°C in ihre Ausgangskomponenten. In absolutierten organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Acetonitril zersetzt sich $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ sehr schnell unter Gasentwicklung. Abbildung 1 zeigt das GUINIER-Pulverdiagramm des Molekülkomplexes $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$.

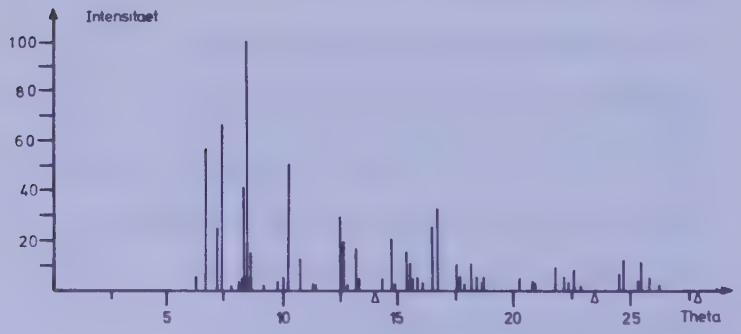


Abb. 1 GUINIER-Pulverdiagramm von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ (schematisch), Δ-Zeichen markiert die Lage der Si-Eichlinien.

Die Messung der magnetischen Eigenschaften nach der GOUY-Methode[16] ergibt für das $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ einen schwachen feldstärkeunabhängigen Paramagnetismus, der dem des Cl_3VNCl[2] auch bezüglich seiner geringen Temperaturabhängigkeit vergleichbar ist. Die Meßergebnisse sind in Tab. 14 im experimentellen Teil ange-

geben und den Werten der anderen in dieser Arbeit untersuchten Komplexverbindungen gegenübergestellt. Die im Vergleich zum VCl_4[17] erheblich kleineren positiven Suszeptibilitäten lassen sich auf einen van VLECK-Paramagnetismus[18] zurückführen. Sie sprechen eindeutig für die Wertigkeitsstufe +5 des Vanadiums im $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$.

2.2. Das IR-Spektrum des $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$

Das IR-Spektrum des Molekülkomplexes $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ ist in Abbildung 2 dargestellt. Die interessierenden Frequenzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

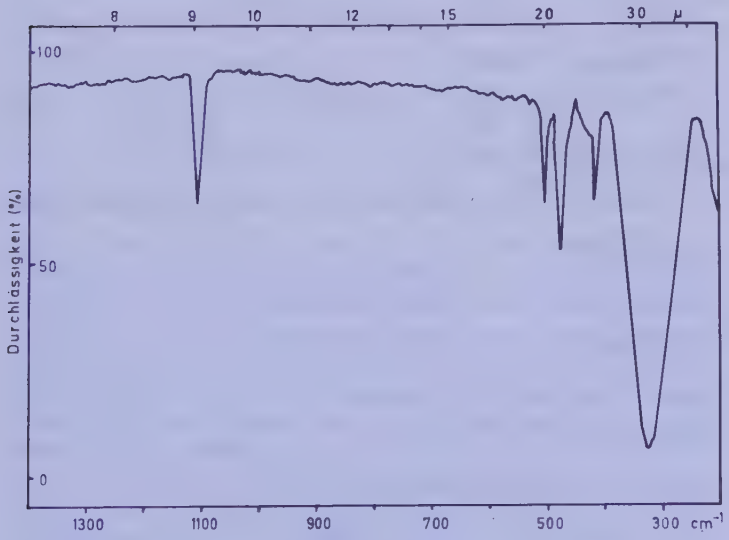


Abb. 2 IR-Spektrum von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ im Bereich zwischen 200 und 1400 cm^{-1} (Nujolsuspension)

Das auffälligste Merkmal und wichigste Ergebniss des IR-Spektrums sind die auftretenden Absorptionsbanden bei 1108 und 498 cm^{-1}, die der Valenzschwingung der V-N-Dreifachbindung bzw. der N-Cl-Bindung zugeordnet werden können. Im Vergleich zum reinen Cl_3VNCl sind diese Frequenzwerte praktisch unverändert. Dies steht

Tab. 1 Charakteristische Grundschwingungen in den IR-Spektren der Verbindungen $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$, Cl_3VNCl[19], $SbCl_5$[20] und $SbCl_6^-$ [21)22)].

Zuordnung	Cl_3VNCl	$Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$	$SbCl_5$	$SbCl_6^-$
ν V≡N (B_u)	1110	1108 st ν V≡N		
ν NCl (B_u)	500	498 m ν NCl		
ν_a VCl_2(B_u)	435	475 st ν VCl		
ν_s VCl_2(A_u)	408	410 m ν VCl		
δ VNCl(A_u)	369		399	
δ VNCl(B_u)	330	332 sst ν $SbCl_6$	390	327
	318		331	
δ_s VCl_2(B_u)	293			

im Einklang mit der nachfolgend beschriebenen Strukturbestimmung, die zeigt, daß die Geometrie der VNCl-Gruppe durch die Komplexbildung mit $SbCl_5$ nicht verändert wird. Die sehr starke und breite Absorptionsbande bei 332 cm^{-1} entspricht sehr genau der einzigen IR-aktiven Valenzschwingungsfrequenz, die für einen $SbCl_6$-Oktaeder zu erwarten wäre. Die Deformation der $SbCl_6$-Oktaeder im $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ wirkt sich demnach nur in einer starken Verbreiterung der Bande aus.

Die verbleibenden zwei Frequenzen bei 475 und 410 cm^{-1} liegen in dem für V-Cl-Valenzschwingungen typischen Bereich. Die Tatsache, daß die Frequenz bei 475 cm^{-1} 40 Wellenzahlen höher liegt als die höchste V-Cl-Valenzschwingung im Cl_3VNCl, kann möglicherweise damit erklärt werden, daß auch der Abstand zum endständigen Cl-Atom im Cl_3VNCl mit 2.21 Å länger als im $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ (2.18 Å) ist.

Bemerkenswert ist noch, daß bedingt durch die geringe Stabilität der Verbindung die Absorptionsbande bei 1108 cm^{-1} nach kurzer Zeit unter Bildung einer neuen starken Bande bei 1035 cm^{-1} verschwindet. Diese Bande entspricht genau der V=O-Valenzschwingung des $VOCl_3$, das demnach bei der Zersetzung des $Cl_3VNCl-(SbCl_5)_2$ neben anderen möglichen Verbindungen entsteht, obwohl die Substanzprobe unter Schutzgas mit Hilfe des im experimentellen Teil abgebildeten Glasgerät sorgfältig auf die mit Nujol benetzten CsJ-Fenster aufgebracht wurde. Die geringe Stabilität der Verbindung ist auch der Grund dafür, daß STRÄHLE und DEHNICKE [2] die Struktur der von ihnen als $Cl_3VNCl \cdot SbCl_5$ bezeichneten Verbindung im Wesentlichen aus den Valenzschwingungsfrequenzen der Zersetzungsprodukte ableiteten und die nur mit geringerer Intensität aufgetretenen Absorptionen des Molekülkomplexes dem Cl_3VNCl zuordneten. Sie nahmen dabei offensichtlich an, daß Cl_3VNCl in Umkehrung der Bildungsreaktion bei der Zersetzung wieder aus dem Molekülkomplex entsteht.

2.3. Kristalldaten und Raumgruppe von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$

Die geringe Stabilität des Molekülkomplexes erschwerte das Abfüllen und die röntgenographischen Untersuchungen der Einkristalle außerordentlich, da die Wände des Schlenkrohres und der Markröhrchen schon nach kurzer Zeit mit hellgelblichen Zersetzungsprodukten beschlugen. Eine schnelle Zersetzung des $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ konnte nur vermieden werden, wenn das Produkt sehr rein war und das Abfüllgerät mit den Markröhrchen vor dem Abfüllen der Kristalle unter Schutzgas einen Tag lang im Hochvakuum getrocknet wurde. Außerdem ließen sich die Kristalle nicht in der üblichen Art in den Markröhrchen durch Klebstoff oder eine dünne Paraffinschicht befestigen. Vielmehr mußten die Kristalle in ihrer Größe so gewählt werden, daß sie sich in den verwendeten Quarzkapillaren mit einem Durchmesser von 0.2 mm verkeilten.

Das Kristallsystem und die Abmessungen der Elementarzelle wurden aus BUERGER-Präzessionsdiagrammen um [001] und [010] von jeweils mehrerer Schichtlinien mit MoK_α-Strahlung bestimmt (Abb. 3). Die beobachtete Symmetrie und die systematischen Auslöschungen :

0k0 für k = 2n+1 und h0l für l = 2n+1

ergaben eindeutig die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Verfeinerung der aus den Einkristallaufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

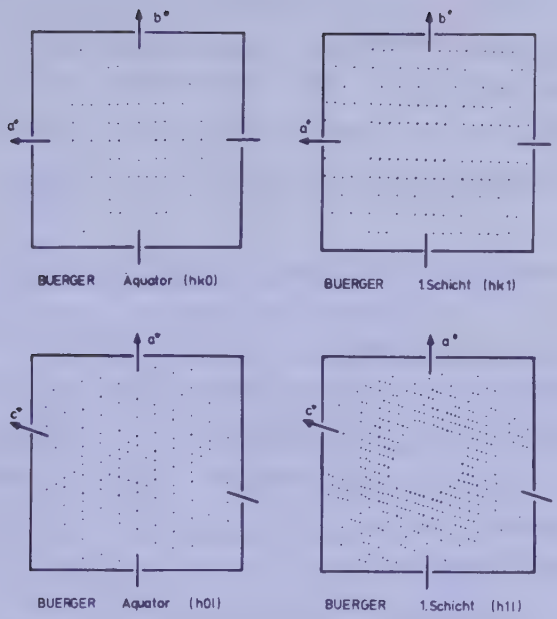


Abb. 3 BUERGER-Präzessionsdiagramme eines Einkristalls von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$, miteingezeichnet sind die Achsen des reziproken Gitters.

an Hand 34 koinzidenzfreier Linien einer GUINIER-Pulveraufnahme (CuK_α-Strahlung, Si als Eichsubstanz) ergaben die Werte:

$a = 12.837 \pm 0.002$ Å

$b = 6.286 \pm 0.001$ Å

$c = 24.761 \pm 0.008$ Å

$\beta = 107.41 \pm 0.01$ °

Eine Tabelle mit den beobachteten und berechneten Beugungslinien und den zugehörigen Indizes ist im experimentellen Teil angegeben. (siehe Tab. 15)

Die Abschätzung des Volumenbedarfs einer Formeleinheit $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ mit Hilfe der BILTZschen Volumeninkremente[23] führte zur Annahme von vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und der berechneten Röntgendichte von $\varrho_x = 2.86$ g/cm^3.

2.4. Gewinnung der Reflexintensitäten

Um eine Zersetzung der Verbindung während der Intensitätsmessung im automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS zu verhindern und um die gewünschte Genauigkeit bei der Strukturbestimmung erreichen zu können, wurde der Einkristall mit den Abmessungen von 0.3 x 0.2 x 0.2 mm^3 mit Hilfe einer Kühlanlage auf einer Temperatur von -95°C konstant gehalten. Das Volumen der Elementarzelle von 1906.7 Å^3 bei Zimmertemperatur verringerte sich dabei erwartungsgemäß linear auf 1893.5 Å^3 bei -52°C bzw. auf 1869.0 Å^3 bei -95°C.

Nach der Korrektur der bis zu einem Beugungswinkel von $2\Theta = 34°$ gemessenen 1940 Intensitäten in Bezug auf den Untergrund, die Vorpolarisation des Graphitmonochromators und dem LORENTZ- und Polarisationsfaktors sowie der Mittelung der symmetrieabhängigen Reflexe, resultierten 994 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 308 so intensitätsschwach waren, daß sie sich vom Untergrund nicht abhoben und als nicht beobachtet gewertet wurden.

Eine Absorptionskorrektur wurde wegen der günstigen Kristallform und dem bei MoK_α-Strahlung relativ kleinen Absorptionskoeffizienten $\mu = 52.7\ cm^{-1}$ nicht berücksichtigt.

2.5. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe der direkten Methoden (Programmsystem SHELX-76 von G. SHELDRICK). Die Zahl der Vorzeichenpermutationen wurde auf 2^{14} festgesetzt, der minimale E-Wert betrug 1.2.

Von den acht, vom Programm berechneten Fouriersynthesen (E-Maps) , erwies sich die E-Map mit dem Parachor von 4.646 und dem M(ABS)-Wert von 0.945 als sinnvollstes Modell, da sich daraus eindeutig die Lagen der zwei kristallographisch verschiedenen Antimonatome ergaben. Eine erste Verfeinerung der Ortsparameter der zwei Sb-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Minimalisierung des Ausdruckes $\Delta = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ erbrachte einen R-Wert* von 43 %. In der anschließend berechneten dreidimensionalen Differenz-Fouriersynthese ließen sich die Lagen von einem Vanadium- und zwölf Chloratomen ermitteln, mit deren Hilfe sich das Modell bis zu einem R-Wert von 14.8 % verfeinern ließ. Die darauffolgende Differenz-Fouriersynthese erbrachte eindeutig

---

*R ist definiert als $R = [\sum ||F_o| - |F_c||] \cdot 100 / \sum |F_c|$,
*R_w ist definiert als $R_w = [\sum w ||F_o| - |F_c||] \cdot 100 / \sum |F_c|$
unter Ausschluß der Reflexe $F_o = 0$.

die noch fehlenden Stickstoff- und Chlor-Atome. Mit den Ortskoordinaten aller Atome und durch die Freigabe der individuellen isotropen Temperaturfaktoren $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\Theta/\lambda 2)$, deren Faktor U zunächst mit 0.06 $Å^2$ festgehalten worden war, erbrachte die Verfeinerung nach vier Zyklen den R-Wert von 4.0 %. Die Einführung einer empirischen Gewichtsfunktion $w = 0.0938/\sigma^2$ (σ = Standardabweichung) und die Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope Temperaturparameter für die Sb-, V- und Cl-Atome ergab für das Strukturmodell den endgültigen Gütefaktor von R = 2.6% (R_w = 2.8 %)*.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome in den Tabellen 2 und 3 angegeben. Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet man im experimentellen Teil in Tabelle 21. Der Berechnung liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 2 und 3 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [24] zugrunde.

Tab. 2 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ sowie individuelle isotrope Temperaturparameter U der Atome. Die Parameter U entsprechen dem Ansatz $\exp[-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2]$ und sind als 10^4-fache Werte aufgeführt. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich entsprechend der Stellenzahl auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	x	y	z	U [Å^2]
V	0.8712(2)	0.4456(4)	0.3621(1)	237(19)
Sb(1)	0.70420(8)	0.4293(2)	0.46631(4)	203(8)
Sb(2)	0.70142(7)	0.6003(2)	0.21189(4)	174(8)
Cl(1)	0.9575(3)	0.1530(6)	0.3961(2)	397(28)
Cl(2)	0.8721(3)	0.6216(6)	0.4444(1)	227(27)
Cl(3)	0.8082(3)	0.2874(6)	0.2686(1)	256(27)
Cl(4)	1.0749(3)	0.7216(6)	0.3462(2)	280(28)
Cl(5)	0.8319(3)	0.1625(6)	0.5076(2)	333(27)
Cl(6)	0.7500(3)	0.6190(6)	0.5509(1)	314(29)
Cl(7)	0.5566(3)	0.2411(6)	0.4751(2)	403(29)
Cl(8)	0.6018(3)	0.7150(6)	0.4170(1)	332(27)
Cl(9)	0.6949(2)	0.2751(6)	0.3738(1)	190(26)
Cl(10)	0.7406(3)	0.7347(6)	0.3104(1)	250(27)
Cl(11)	0.5455(3)	0.4403(6)	0.2230(2)	326(28)
Cl(12)	0.6138(3)	0.9125(6)	0.1748(2)	396(29)
Cl(13)	0.6833(3)	0.4200(6)	0.1275(2)	335(29)
Cl(14)	0.8755(3)	0.7291(6)	0.2131(2)	286(28)
N	0.9746(9)	0.5850(14)	0.3538(4)	217(37)

Tab. 3 Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ in $Å^2$. Von den Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors und den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern sind die 10^4-fachen Werte angegeben. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V	111(11)	188(21)	273(19)	12(15)	97(15)	31(15)
Sb(1)	133(9)	173(10)	215(9)	7(6)	83(6)	0(6)
Sb(2)	103(9)	134(9)	213(10)	-11(5)	80(7)	2(6)
Cl(1)	262(26)	266(28)	401(30)	80(24)	138(23)	37(25)
Cl(2)	121(25)	239(28)	290(28)	-23(21)	99(21)	-45(23)
Cl(3)	170(26)	208(30)	250(26)	33(22)	82(22)	27(22)
Cl(4)	179(26)	333(32)	344(28)	-91(22)	128(22)	-25(23)
Cl(5)	290(25)	233(27)	288(27)	73(23)	79(22)	34(23)
Cl(6)	376(29)	289(32)	244(30)	-1(23)	112(23)	-77(23)
Cl(7)	275(27)	290(33)	469(30)	-63(24)	230(24)	10(24)
Cl(8)	235(25)	227(30)	343(28)	59(23)	99(23)	35(23)
Cl(9)	125(25)	224(29)	249(27)	-53(21)	103(21)	-77(22)
Cl(10)	232(26)	187(30)	259(29)	6(21)	133(22)	-66(22)
Cl(11)	254(29)	164(30)	421(29)	-30(21)	187(24)	-14(22)
Cl(12)	350(28)	261(32)	359(29)	42(23)	127(24)	53(25)
Cl(13)	253(27)	318(33)	286(29)	31(22)	131(23)	-17(23)
Cl(14)	212(26)	281(29)	434(29)	-94(23)	160(21)	16(25)

Tab. 4 Abstände und Winkel im $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$.

Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tab. 2 und Tab. 3 zugrunde. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich entsprechend ihrer Stellenzahl auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte. Es sind nur diejenigen Cl-Cl- und N-Cl-Abstände aufgeführt, deren Betrag kleiner als der zugehörige van der WAALS-Berührungsabstand ist (Cl..Cl = 3.5 Å und N..Cl = 3.3 Å)[25].

Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 4. Das Atom Cl(4') gehört zu dem durch die Symmetrieoperation 2 - x, y - 1/2, 1/2 - z erzeugten $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$-Molekül in der benachbarten Elementarzelle und ist in den Abbildungen 5 und 7 nicht berücksichtigt.

Abstände in Å			
V - Cl(1)	2.182(1)	Sb(1) - Cl(7)	2.300(1)
V - Cl(2)	2.316(1)	Sb(1) - Cl(6)	2.328(1)
V - Cl(3)	2.424(1)	Sb(1) - Cl(8)	2.342(1)
V - Cl(10)	2.443(1)	Sb(1) - Cl(5)	2.355(1)
V - Cl(9)	2.597(1)	Sb(1) - Cl(9)	2.458(1)
V - N	1.655(3)	Sb(1) - Cl(2)	2.665(1)
N - Cl(4)	1.603(3)	Sb(2) - Cl(12)	2.312(1)
N - Cl(2)	2.930(3)	Sb(2) - Cl(13)	2.327(1)
N - Cl(1)	2.943(3)	Sb(2) - Cl(11)	2.327(1)
N - Cl(10)	3.023(3)	Sb(2) - Cl(14)	2.370(1)
V - Sb(1)	3.818(1)	Sb(2) - Cl(10)	2.487(1)
V - Sb(2)	3.831(1)	Sb(2) - Cl(3)	2.563(1)

Tab. 4 Fortsetzung

Abstände in Å			
Cl(3) - Cl(10)	3.204(2)	Cl(3) - Cl(11)	3.361(2)
Cl(4')- Cl(13)	3.226(2)	Cl(10)- Cl(14)	3.363(2)
Cl(2) - Cl(9)	3.256(2)	Cl(2) - Cl(8)	3.383(2)
Cl(3) - Cl(1)	3.275(2)	Cl(2) - Cl(5)	3.395(2)
Cl(8) - Cl(9)	3.315(2)	Cl(12)- Cl(14)	3.407(2)
Cl(2) - Cl(10)	3.318(2)	Cl(11)- Cl(12)	3.411(2)
Cl(3) - Cl(14)	3.326(2)	Cl(5) - Cl(7)	3.419(2)
Cl(5) - Cl(9)	3.330(2)	Cl(9) - Cl(10)	3.421(2)
Cl(10)- Cl(11)	3.338(2)	Cl(7) - Cl(8)	3.432(2)
Cl(1) - Cl(9)	3.338(2)	Cl(2) - Cl(6)	3.449(2)
Cl(3) - Cl(9)	3.341(2)	Cl(10)- Cl(12)	3.451(2)
Cl(5) - Cl(6)	3.342(2)	Cl(1) - Cl(2)	3.478(2)
Cl(6) - Cl(8)	3.348(2)	Cl(3) - Cl(13)	3.482(2)
Cl(13)- Cl(14)	3.351(2)	Cl(7) - Cl(9)	3.487(2)
Cl(11)- Cl(13)	3.353(2)	Cl(1) - Cl(4)	3.502(2)

Winkel in Grad			
V - N - Cl(4)	179.5(3)	Cl(1) - V - Cl(2)	101 2(1)
N - V - Cl(1)	99.2(2)	Cl(1) - V - Cl(3)	90.5(1)
N - V - Cl(2)	93.6(2)	Cl(1) - V - Cl(9)	88.2(1)
N - V - Cl(3)	98.7(2)	Cl(1) - V - Cl(10)	168.2(1)
N - V - Cl(9)	172.3(2)	Cl(2) - V - Cl(3)	161.5(1)
N - V - Cl(10)	89.5(2)	Cl(2) - V - Cl(9)	82.8(1)
V - Cl(2) - Sb(1)	99.8(1)	Cl(2) - V - Cl(1o)	86.0(1)
V - Cl(9) - Sb(1)	98.1(1)	Cl(3) - V - Cl(9)	83.3(1)
V - Cl(10)- Sb(2)	99.2(1)	Cl(3) - V - Cl(10)	80.3(1)
V - Cl(3) - Sb(2)	99.9(1)	Cl(9) - V - Cl(10)	83.4(1)

Tab. 4 Fortsetzung

Winkel in Grad	
Cl(2) - Sb(1) - Cl(5)	84.9(1)
Cl(2) - Sb(1) - Cl(6)	87.1(1)
Cl(2) - Sb(1) - Cl(7)	173.0(1)
Cl(2) - Sb(1) - Cl(8)	84.8(1)
Cl(2) - Sb(1) - Cl(9)	78.8(1)
Cl(5) - Sb(1) - Cl(6)	91.1(1)
Cl(5) - Sb(1) - Cl(7)	94.5(1)
Cl(5) - Sb(1) - Cl(8)	169.2(1)
Cl(6) - Sb(1) - Cl(7)	99.9(1)
Cl(6) - Sb(1) - Cl(8)	91.6(1)
Cl(6) - Sb(1) - Cl(9)	165.9(1)
Cl(7) - Sb(1) - Cl(8)	95.4(1)
Cl(7) - Sb(1) - Cl(9)	94.2(1)
Cl(8) - Sb(1) - Cl(9)	87.3(1)
Cl(3) - Sb(2) - Cl(10)	78.8(1)
Cl(3) - Sb(2) - Cl(11)	86.6(1)
Cl(3) - Sb(2) - Cl(12)	170.5(1)
Cl(3) - Sb(2) - Cl(13)	90.7(1)
Cl(3) - Sb(2) - Cl(14)	84.7(1)
Cl(10) - Sb(2) - Cl(11)	87.7(1)
Cl(10) - Sb(2) - Cl(12)	91.9(1)
Cl(10) - Sb(2) - Cl(13)	169.4(1)
Cl(10) - Sb(2) - Cl(14)	87.6(1)
Cl(11) - Sb(2) - Cl(12)	94.6(1)
Cl(11) - Sb(2) - Cl(13)	92.1(1)
Cl(11) - Sb(2) - Cl(14)	170.8(1)
Cl(12) - Sb(2) - Cl(13)	98.6(1)
Cl(12) - Sb(2) - Cl(14)	93.4(1)
Cl(13) - Sb(2) - Cl(14)	91.0(1)

2.6. Diskussion der Struktur von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$

Wichtigstes Ergebnis der Strukturbestimmung von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ ist die Tatsache, daß die Geometrie der VNCl-Gruppe im Vergleich zum Cl_3VNCl (Abb. 6) unverändert ist. Der Angriff der Lewissäure $SbCl_5$ erfolgte also nicht wie von STRÄHLE und DEHNICKE[2)] angenommen wurde an der N-Cl-Gruppierung. Die Kristallstruktur baut sich vielmehr aus isolierten $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$-Molekülkomplexen auf, in denen das Cl_3VNCl mit zwei $SbCl_5$-Molekülen über asymmetrische Cl-Brücken verknüpft ist. Durch die Brückenbindung erreichen die Metallatome die Koordinationszahl 6 in Form verzerrter Oktaeder, die über Kanten verknüpft sind (Abb. 4).

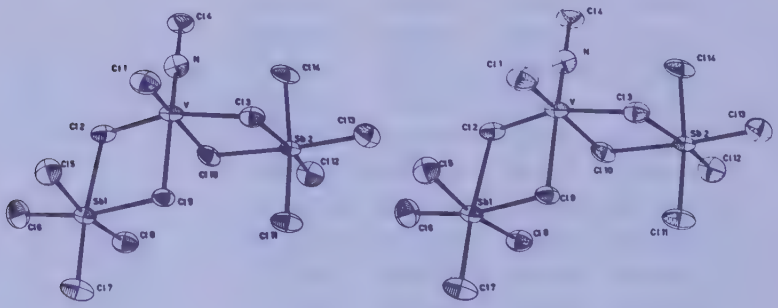


Abb. 4 Stereoskopische Darstellung eines $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$-Moleküls. Die ellipsoide der thermischen Vibration repräsentieren denjenigen Raum, in dem sich die Atomschwerpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 % aufhalten.

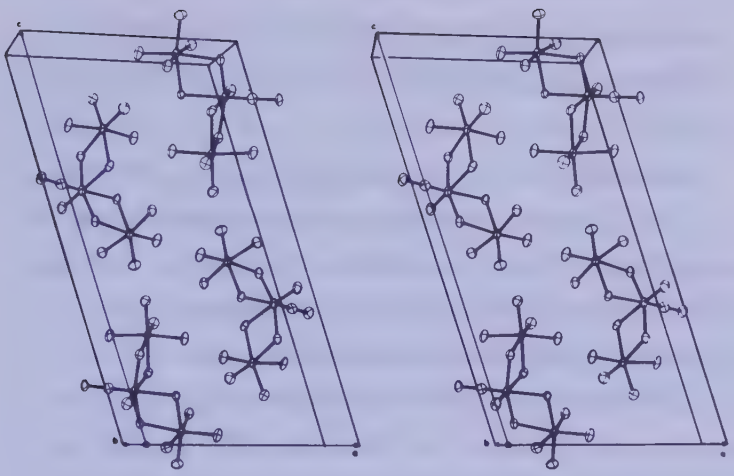


Abb. 5 Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$. Die Blickrichtung ist entlang der reziproken Achse b^*.

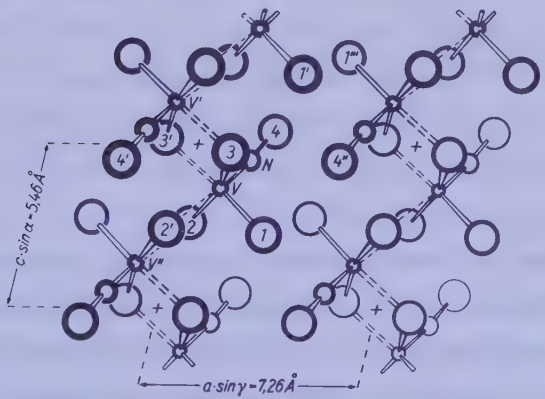


Abb. 6 Schematische Darstellung der Kristallstruktur des Cl_3VNCl in Projektion parallel [010].[11]

Die Bindungsverhältnisse in der VNCl-Gruppe werden gemeinsam mit dem Ergebniss der Strukturbestimmung von Cl_3(bipy)VNCl in Abscnitt B 1.7 diskutiert.

Ähnlich wie in der Kristallstruktur des Cl_3VNCl ist der Abstand des nicht an einer Brückenbindung beteiligten Cl(1)-Atoms beträchtlich kürzer als die übrigen Vanadium-Chlor-Abstände im Molekül. Mit 2.182 Å ist der Abstand etwas kleiner als man für eine kovalente V-Cl-Einfachbindung (2.21 Å)[25] erwarten sollte. Einen noch kürzeren V-Cl-Abstand von 2.147 Å findet man aufgrund der kleineren Koordinationszahl und der elektronenziehenden Wirkung des Vanadiums im gasförmigen Cl_3VNCl[12].
Die Chloratome Cl(2), Cl(3), Cl(9) und Cl(10) fungieren als Brücken zu benachbarten Metallatomen. Dadurch sind die Bindungen dieser Atome zum Vanadium merklich gelockert, wobei der Abstand Cl(9)-V mit 2.597 Å schon so groß ist, daß man für das Vanadium eine (5 + 1)-Koordination annehmen muß, wie sie auch im Cl_3VNCl und in anderen Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums gefunden wurde [26].

Auch die Oktaedersymmetrie der $SbCl_6$-Oktaeder ist aufgrund der Brückenbindung nicht genau erfüllt. Die Antimonatome sind aus der Mitte des sie umgebenden Oktaeders gerückt, sodaß ein möglichst großer V-Sb-Abstand entsteht.

Tab. 5 Berechnete " beste Ebenen " im $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$

Die Gleichungen der Ebenen in der HESSEschen Normalform beziehen sich auf ein Othogonalsystem, dessen auf Å normierte Achsen $\underline{e}_i$ folgende Orientierung aufweisen : $\underline{e}_1 \parallel \underline{a}$, $\underline{e}_2 \parallel \underline{b}$, $\underline{e}_3 \parallel \underline{c}$. Sie lauten für die Ebenen im Oktaeder um das Metallatom :

Sb(1) $-0.86340x - 0.48824y + 0.12713z + 4.9903 = 0$

Sb(2) $0.37024x - 0.82364y + 0.42961z - 1.9891 = 0$

V $-0.88334x - 0.45173y + 0.12508z + 7.4839 = 0$

Die Metallatome wurden in die Berechnung der besten Ebene nicht miteinbezogen.

Sb(1)-Oktaeder		Sb(2)-Oktaeder		V-Oktaeder	
Atom	Abstand [Å]	Atom	Abstand [Å]	Atom	Abstand [Å]
Cl(5)	0.044	Cl(10)	0.025	Cl(1)	-0.050
Cl(6)	-0.044	Cl(11)	-0.025	Cl(2)	0.050
Cl(8)	0.044	Cl(13)	0.025	Cl(3)	0.054
Cl(9)	-0.044	Cl(14)	-0.025	Cl(10)	-0.054
Sb(1)	0.251	Sb(2)	-0.194	V	-0.221

Ein Maß für die Verzerrung ergibt sich auch aus einer Berechnung des Abstandes der Sb-Atome von der besten Ebene durch die Atome Cl(5), Cl(6), Cl(8) und Cl(9) bzw. Cl(10), Cl(11), Cl(13) und Cl(14). Er beträgt im Fall des Atoms Sb(1) 0.25 Å und im Fall des Atoms Sb(2) 0.19 Å (Tab. 5). Ebenso kann man den Abstand des

Vanadiumatoms von der besten Ebene durch die Atome Cl(1), Cl(2), Cl(3) und Cl(10) bestimmen (Tab. 7). Hierbei muß man berücksichtigen, daß es aufgrund des sehr kurzen V-N-Abstandes zusätzlich zu einer Abstoßung zwischen diesen Chloratomen und dem Stickstoff kommt.

Die Verzerrung der Antimon-Oktaeder geht auch aus den kleinen Bindungswinkeln Cl(2)-Sb(1)-Cl(9) und Cl(3)-Sb(2)-Cl(10) hervor, die beide 78.8° betragen. Die Bindungslängen der jeweils endständigen Chloratome in den $SbCl_6$-Oktaedern entsprechen den auch bei anderen Sb(V)-Verbindungen gefundenen Werten[27)-29)]. Sie liegen in den Verbindungen $[C(N_3)_3]SbCl_6$ [28)] und NH_4SbCl_6[29)], in denen nahezu reguläre $SbCl_6^-$-Oktaeder auftreten zwischen 3.353 und 3.369 Å. Auffallend ist jedoch der sehr kurze Abstand Sb(1)-Cl(7) von 2.300 Å, der dem Sb-Cl-Abstand von 2.29 Å im festen $SbCl_5$ sehr nahe kommt[30)], und deutlich kleiner ist als der für eine kovalente Einfachbindung[25)] (2.39 Å) zu erwartende Wert. Hierbei wirkt sich aus, daß das Sb-Atom aus dem Zentrum des Oktaeders auf das Atom Cl(7) hin herausgerückt ist. Entsprechend ist auch der Abstand zum transständigen Atom Cl(2) mit 2.665 Å der längste in der Struktur beobachtete Antimon-Chlor-Abstand. Die zugehörige Wechselwirkung Sb(1)..Cl(2) kann daher nur sehr schwach sein. Ganz generell sind die Abstände zu den als Brückenatomen fungierenden Cl-Atomen Cl(2), Cl(9), Cl(3) und Cl(10) erwartungsgemäß länger als der

Wert für eine Einfachbindung.

Die Cl-Cl-Abstände sind aufgrund des ausgeprägten kovalenten Charakters der Bindungen innerhalb des $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$-Molekülkomplexes zum Teil beträchtlich kleiner als der van der WAALS-Berührungsabstand Cl..Cl von 3.5 Å. Die Brückenatome Cl(3) und Cl(10) bzw. Cl(2) und Cl(9) nähern sich einander am stärksten (3.204 bzw. 3.256 Å). Teilweise noch kürzere Cl-Cl-Abstände wurden z.B. in den Kristallstrukturen der Verbindungen Cl_3VNCl (3.12 Å)[2], $PdCl_2$ (3.18 Å)[31] und Au_2Cl_6 (3.17 Å)[32] ebenfalls zwischen Brückenatomen gefunden.

In der Struktur findet man zwischen verschiedenen $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$-Molekülen nur einen Cl-Cl-Abstand der kürzer als der van der WAALS-Berührungsabstand ist. Das Atom Cl(4') eines Moleküls einer benachbarten Elementarzelle kommt wegen der sperrigen und langgestreckten VNCl-Gruppierung dem Atom Cl(13) sehr nahe (Abstand Cl(13)-Cl(4') = 3.226 Å).

Bedingt durch die sehr kurze V-N-Dreifachbindung sind auch die N..Cl-Abstände längs einer Kante des Vanadium-Koordinationspolyeders kürzer als der van der WAALS-Berührungsabstand von 3.3 Å. Sie liegen zwischen 2.93 und 3.13 Å.

Neben dem Koordinationsstreben der Vanadium- und Antimon-Atome spielen beim Aufbau der Kristallstruktur auch Packungsgesichtspunkte eine Rolle.

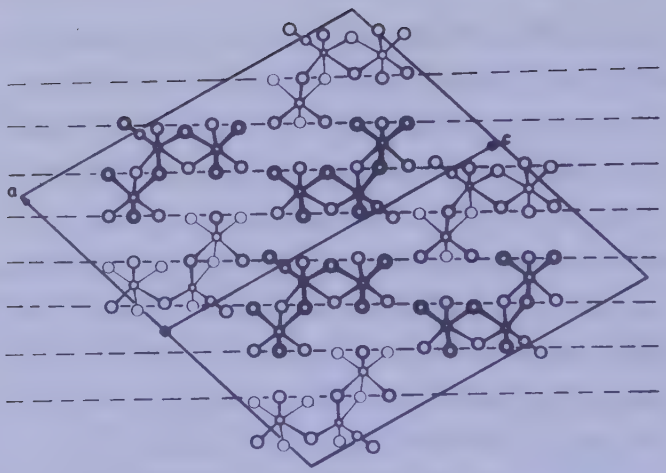


Abb. 7 Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ in Projektion parallel [010]

Wie aus Abbildung 7 hervorgeht, bilden die Chloratome Schichten, die etwa parallel zu der Ebene ($\bar{1}02$) angeordnet sind. Dabei nimmt auch das an den Stickstoff gebundene Chloratom keine Sonderstellung ein. Es ragt nur geringfügig aus der Ebene der Cl-Atome heraus. Die aus hexagonalen Dreieck-Netzen aufgebauten Schichten ordnen sich annähernd im Sinne einer dichtesten Kugelpackung. Die Metallatome befinden sich in Oktaederlücken zwischen den Schichten.

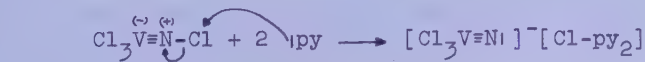
Die isotropen Temperaturfaktoren U der Atome liegen im Bereich von 0.0174 bis 0.0403 $Å^2$. Erwartungsgemäß führen die Metallatome und die Brücken-Chloratome die geringsten Temperaturschwingungen aus.

B UMSETZUNGEN DES VANADIUM-(N-CHLORIMID)-TRICHLORIDS MIT LEWISBASEN

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die VNCl-Gruppierung bei der Verbindungsbildung zwischen Cl_3VNCl und der Lewissäure $SbCl_5$ nicht beteiligt ist und in ihrer Geometrie erhalten bleibt. Außerdem kann man die Bildung von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ nicht als eine Komplexbildung im Sinne einer typischen Lewis-Säure/Base-Reaktion auffassen.

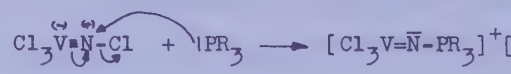
Im folgenden Kapitel wird nun das komplexchemische Verhalten von Cl_3VNCl gegenüber den Stickstoffbasen 2,2'-Bipyridyl und Pyridin sowie gegenüber den tertiären Phosphinen Triphenyl- und Tributyl-Phosphin beschrieben.

Bei der Umsetzung von Cl_3VNCl mit den Stickstoffbasen kann ein Angriff an verschiedenen Stellen im Molekül erfolgen. Zum einen kann der Angriff der Base B am Cl-Atom der VNCl-Gruppe erfolgen unter Bildung der Verbindung $[Cl_3V{\equiv}N]^-[Cl{\cdot}B_2]^+$, wie es schon von STRÄHLE und DEHNICKE [2] vorgeschlagen wurde. Dabei spaltet die Base das Cl-Atom als Cl^+-Kation ab und stabilisiert es durch sein freies Elektronenpaar, während als Anion ein zum $VOCl_3$ isoelektronisches und dem $MoNCl_3$ vergleichbares Vanadiumnitridchlorid-Anion gebildet wird :



Eine weitere Angriffsmöglichkeit am Cl_3VNCl-Molekül besteht am Vanadiumatom unter Bildung von Komplexverbindungen, wie sie auch beim $VOCl_3$ bekannt sind, das mit verschiedenen Lewisbasen die Verbindungen $VOCl_3 \cdot B$ bildet[33].

Mit den Lewisbasen PR_3 (R= C_6H_5, n-C_4H_9) wäre eine weitere Reaktion des Cl_3VNCl denkbar. Das dem Cl_3VNCl hinsichtlich seiner Element-Stickstoff-Chlor-Gruppe vergleichbare $(C_6H_5)_3P{=}N{-}Cl$ reagiert mit Triphenylphosphin unter Abspaltung eines Chloridanions zu der salzartigen Verbindung $[Ph_3P{=}N{-}PPh_3]^+[Cl]^-$, deren Existenz mit Hilfe der ^{31}P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte[15]:



Jedoch ist bei der Umsetzung von Cl_3VNCl mit tertiären Phosphinen der Angriff des Liganden mit seinem freien Elektronenpaar am Vanadiumatom ebenfalls nicht ausgeschlossen.

1. Die Reaktion des Cl_3VNCl mit 2,2'-Bipyridyl

1.1. Darstellung und Eigenschaften von Cl_3(bipy)VNCl

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen 2,2'-Bipyridyl (bipy) und Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid in Dichlormethan oder Tetrachlorkohlenstoff entsteht unter mäßiger Wärmeentwicklung die neue Komplexverbindung Cl_3(bipy)-VNCl als grüngelbes mikrokristallines Pulver,das extrem hydrolyseempfindlich ist und sich an Luft augenblicklich zersetzt. Abbildung 8 zeigt dessen schematisches GUINIER-Röntgendiagramm.

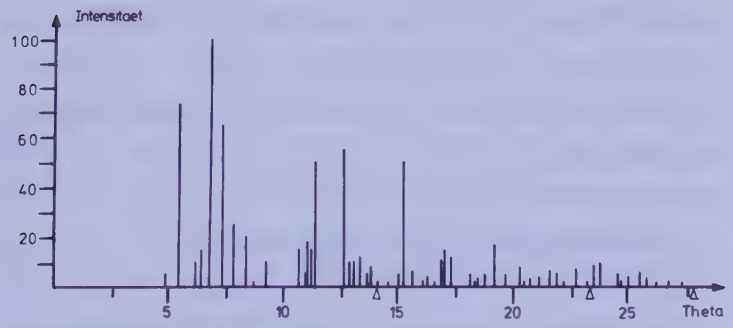


Abb. 8 GUINIER-Pulverdiagramm von Cl_3(bipy)VNCl, Δ-Zeichen markiert die Lage der Si-Eichlinien.

Cl_3(bipy)VNCl zersetzt sich oberhalb von 320°C ohne zu schmelzen. In fast allen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich oder zerfällt relativ rasch unter Gasentwicklung. Dieses Verhalten erschwerte die Präparation

von Einkristallen, die für röntgenographische Untersuchungen geeignet sind. Nur in absolutiertem und mit Schutzgas gesättigtem Acetonitril zeigt die Verbindung beim längeren Kochen eine geringe Löslichkeit. Nach zwei Tagen scheidet sich im Kolben ein uneinheitlich zusammengestztes festes Produkt ab. Die in geringer Ausbeute darin enthaltenen dunkelgrünen tafelförmigen Kristalle erwiesen sich aufgrund einer GANDOLFI-Röntgenaufnahme als reines Cl_3(bipy)VNCl. Obwohl fast alle Verbindungen des fünfwertigen Vanadium rot bis braun gefärbt sind, läßt sich die grüngelbe Farbe der Komplexverbindung Cl_3(bipy)VNCl, wie die Messung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung eindeutig ergab, nicht auf eine mögliche Reduktion des Vanadiums durch die Stickstoffbase bipy zurückführen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 14 im experimentellen Teil angegeben.

1.2. Das IR-Spektrum des Cl_3(bipy)VNCl

Ein Ausschnitt des sehr linienreichen IR-Spektrums des Molekülkomplexes Cl_3(bipy)VNCl im Bereich von 200 bis 1400 cm^{-1} ist in Abbildung 9 schematisch wiedergegeben. Wie die in dem folgenden Abschnitt beschriebene Strukturbestimmung zeigt, bleibt auch in der Verbindung Cl_3(bipy)VNCl die Geometrie der VNCl-Gruppierung erhalten, was mit den im IR-Spektrum auftretenden Absorptionsbanden bei 1110 und 498 cm^{-1}, die der V=N- bzw. der N-Cl-

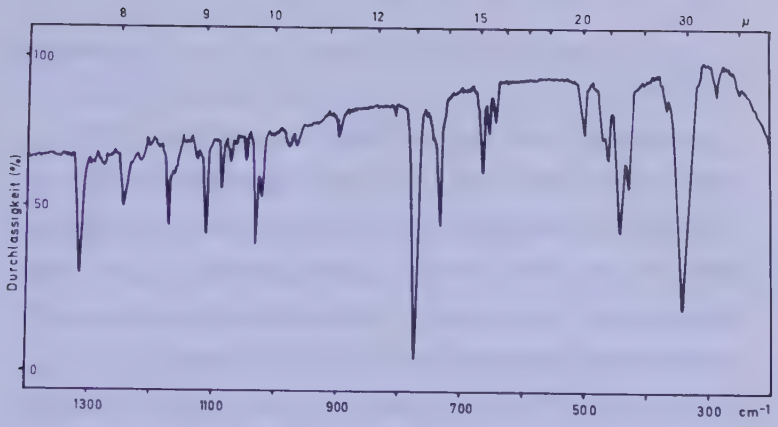


Abb. 9 IR-Spektrum von Cl_3(bipy)VNCl (Nujolsuspension)

Valenzschwingungsfrequenz entsprechen, im Einklang steht. Außer einer großen Anzahl Banden, die durch den vielatomigen Bipyridylliganden verursacht werden, findet man im langwelligen Bereich des Spektrums zwischen 300 und 500 cm^{-1} vier Absorptionsbanden bei 460, 442, 428 und 330 cm^{-1}, die den Metall-Chlor-Valenzschwingungen angehören. Für die V-N-Valenzschwingung, die den Vanadium-Bipyridyl-Bindungen zugehören, kommen die schwachen Absorptionen bei 285 und 250 cm^{-1} in Betracht, die damit in dem Bereich von 200 bis 300 cm^{-1} liegen, der allgemein für Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen von 2,2'-Bipyridylkomplexen angegeben wird [34]. So liegen z.B. in der Verbindung

$[Cl_2Au(bipy)][AuCl_4]$ die Banden der Gold-Stickstoff-Valenzschwingung bei 286 und 256 cm^{-1} .[35]

1.3. Kristalldaten und Raumgruppe von $Cl_3(bipy)VNCl$

Die durch Umkristallisation in Acetonitril gewonnenen Einkristalle von $Cl_3(bipy)VNCl$ wurden wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit unter Schutzgas ausgesucht und in dünne Glaskapillaren abgefüllt, die oberflächlich mit einem Paraffinfilm überzogen waren. Der Paraffinfilm gewährleistet eine ausreichende Haftung des Kristalls in der Glaskapillare und verhindert eine Dejustierung während den Röntgenaufnahmen.

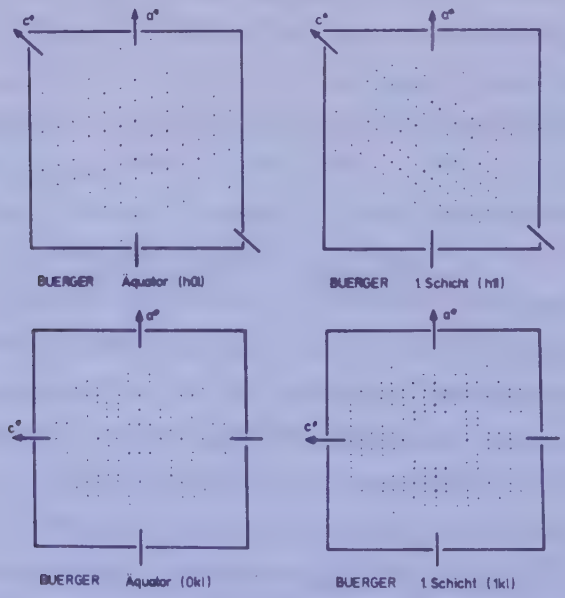


Abb. 10 BUERGER-Präzessionsdiagramme eines Einkristalls von $Cl_3(bipy)VNCl$

Zur Bestimmung der Elementarzelle und zur Festlegung der Raumgruppe wurden BUERGER-Präzessionsdiagramme um [010] und [100] jeweils mehrere Schichtlinien angefertigt (Abb. 10). Die beobachtete Symmetrie und die systematischen Auslöschungen (0k0 für k = 2n+1 und h0l für l = 2n+1) legen eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) fest. Die zunächst grob ermittelten Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an Hand 29 koinzidenzfreier Linien einer GUINIER-Aufnahme (CuK_α-Strahlung, Si als Eichsubstanz) verfeinert. Die Kristalldaten von Cl_3(bipy)VNCl sind in Tabelle 8 angegeben. Eine Tabelle der beobachteten und berechneten Lagen der Beugungslinien und der zugehörigen Indizes ist im experimentellen Teil angegeben. (Tab. 16)

Tab. 6 Kristalldaten von Cl_3(bipy)VNCl in $P2_1/c$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

a = 8.044(6) Å	V = 1387.96 Å^3
b = 16.015(4) Å	Z = 4
c = 14.375(9) Å	ϱ_x = 1.73 g/cm^3
ß = 131.46(5) °	ϱ_o = 1.70 g/cm^3

Unter der Annahme von vier Formeleinheiten Cl_3(bipy)-VNCl in der Elementarzelle stimmt die aus dem Zellvolumen berechnete Dichte ϱ_x mit dem pyknometrisch ermittelten Wert ϱ_o zufriedenstellend überein.

1.4. Gewinnung der Reflexintensitäten

Die Ermittlung der Reflexintensitäten erfolgte mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung (Graphitmonochromator). Der verwendete Einkristall hatte die ungefähren Abmessungen von 0.3 x 0.2 x 0.2 mm^3. Bis zu einem Beugungswinkel von $2\Theta = 46°$ wurden die Intensitäten von 2335 Reflexen registriert. Nach der üblichen LP-Korrektur sowie der Mittelung der symmetrieabhängigen Teile des reziproken Gitters resultierten 1449 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen sich 175 als so intensitätsschwach erwiesen, daß sie sich vom Untergrund nicht abhoben und als "unbeobachtet" gewertet wurden.

Eine Absorptionskorrektur konnte in Hinblick auf den relativ kleinen linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_{(MoK\alpha)} = 15.1\ cm^{-1}$ vernachlässigt werden.

1.5. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Lösung der Struktur des Cl_3(bipy)VNCl gelang mit Hilfe der direkten Methoden (Programmsystem SHELX-76). Der minimale E-Wert wurde mit 1.2 und die Zahl der Vorzeichenpermutationen auf 2^{14} festgelegt.

Die Ortskoordinaten des Vanadiumatoms und der vier Chloratome konnten der E-Map mit dem M(ABS)-Wert von 1.139 und dem Parachor von 2.555 entnommen werden. Eine erste Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehler-

quadrate erbrachte nach drei Zyklen einen R-Wert von 28.6 %. Die anschließend berechnete Differenzfouriersynthese ergab die Lagen der C- und N-Atome des bipy-Liganden sowie den Stickstoff der VNCl-Gruppe. Eine weitere Verfeinerung unter Berücksichtigung individueller Temperaturfaktoren der V- und Cl-Atome sowie der Atomlagen des bipy-Liganden, dessen beide 6-Ringe zunächst als "rigid group" festgehalten wurden, senkte den R-Wert auf 9.5 %. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die V- und Cl-Atome und die Freigabe der isotropen Temperaturparameter der restlichen Atome verbesserte den R-Wert ohne "rigid group"-Verfeinerung auf 7.6 %. Bei diesem R-Wert schien die Suche nach den von der Strukturbestimmung bisher ausgenommenen H-Atome erfolgversprechend. Die in einem sinnvollen Abstand von den C-Atomen erscheinenden kleineren Peaks wurden in eine weitere Verfeinerung einbezogen und verbesserten den R-Wert auf 6.7 %. Mit den anisotropen Temperaturfaktoren aller Atome bis auf die H-Atome, deren DEBEYE-WALLER-Faktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\Theta/\lambda 2)$ in Anlehnung an Literaturwerte mit $U = 0.05$ Å^2 festgesetzt wurde und der Einführung einer empirischen Gewichtsfunktion $w=0.044/\sigma^2$ konnte der endgültige R-Wert von 6.2 % erreicht werden (R_w= 3.9 %).

In Tabelle 7 und 8 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet man im experimentellen Teil in Tabelle 22.

Tab. 7 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten von $Cl_3(bipy)VNCl$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ sowie isotrope Temperaturparameter der Atome.
Die Parameter U entsprechen dem Ansatz $\exp[-8\pi^2 U \sin^2\Theta/\lambda^2]$ und sind als 10^4-fache Werte aufgeführt. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich entsprechend der Stellenzahl auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	x	y	z	U [Å^2]
V	0.0235(2)	0.1675(1)	0.2615(1)	400(8)
Cl(1)	0.3779(3)	0.2144(1)	0.3733(2)	612(13)
Cl(2)	-0.1179(3)	0.2935(1)	0.2619(2)	598(12)
Cl(3)	0.1158(3)	0.0270(1)	0.2805(2)	584(13)
Cl(4)	-0.1103(3)	0.1799(1)	-0.0086(2)	698(15)
N(1)	-0.0546(9)	0.1765(4)	0.1200(5)	607(38)
N(2)	0.0843(10)	0.1440(3)	0.4319(5)	378(35)
C(1)	0.2741(13)	0.1592(5)	0.5484(8)	540(55)
C(2)	0.3005(15)	0.1467(6)	0.6521(7)	579(55)
C(3)	0.1245(15)	0.1172(5)	0.6389(8)	653(58)
C(4)	-0.0707(14)	0.1007(5)	0.5202(8)	669(55)
C(5)	-0.0881(13)	0.1133(4)	0.4182(7)	568(48)
N(3)	-0.2788(9)	0.1179(4)	0.2024(5)	372(39)
C(6)	-0.2914(12)	0.0972(4)	0.2879(7)	399(45)
C(7)	-0.4784(14)	0.0614(5)	0.2560(9)	553(53)
C(8)	-0.6583(14)	0.0473(6)	0.1329(9)	627(56)
C(9)	-0.6486(14)	0.0692(6)	0.0451(8)	380(56)
C(10)	-0.4585(13)	0.1066(5)	0.0804(7)	453(52)
H(1)	0.396(8)	0.182(4)	0.562(6)	500
H(2)	0.438(8)	0.166(4)	0.731(5)	500
H(3)	0.127(9)	0.113(5)	0.710(5)	500
H(4)	-0.197(8)	0.081(4)	0.506(6)	500
H(5)	-0.488(9)	0.038(4)	0.313(5)	500
H(6)	-0.764(9)	0.014(4)	0.121(6)	500
H(7)	-0.759(9)	0.060(4)	-0.040(4)	500
H(8)	-0.442(9)	0.119(4)	0.024(5)	500

Tab. 8 Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $Cl_3(bipy)VNCl$ in $Å^2$. Von den Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors und den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern sind die 10^4-fachen Werte angegeben. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V	320(8)	479(9)	287(8)	-74(8)	205(7)	-17(8)
Cl(1)	482(14)	590(16)	523(14)	-80(12)	338(12)	-17(12)
Cl(2)	489(13)	493(15)	435(12)	36(11)	303(11)	37(11)
Cl(3)	471(13)	459(14)	530(14)	-47(12)	377(12)	-38(12)
Cl(4)	637(17)	663(18)	396(13)	40(14)	344(13)	15(13)
N(1)	417(38)	447(42)	517(39)	-19(37)	370(34)	90(39)
N(2)	266(36)	405(45)	311(36)	46(30)	169(33)	13(30)
C(1)	412(59)	548(66)	463(54)	-50(49)	299(52)	-52(50)
C(2)	456(58)	715(75)	297(52)	39(51)	194(46)	36(47)
C(3)	590(62)	572(65)	363(58)	89(54)	328(57)	17(49)
C(4)	529(63)	440(62)	557(58)	-13(46)	466(57)	29(46)
C(5)	411(51)	357(53)	460(53)	67(42)	349(48)	61(41)
N(3)	327(41)	448(45)	307(40)	-89(35)	207(37)	-85(34)
C(6)	342(49)	239(48)	311(48)	59(38)	235(44)	12(38)
C(7)	382(52)	443(59)	506(59)	-42(47)	312(52)	-27(50)
C(8)	392(61)	593(69)	655(68)	-97(49)	375(60)	-38(56)
C(9)	325(56	623(70)	340(54)	-65(51)	85(49)	-98(54)
C(10)	323(54)	602(66)	321(54)	-49(46)	180(47)	-19(47)

Tab. 9 Abstände und Winkel im Cl_3(bipy)VNCl .

Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tab.2 und Tab. 3 zugrunde. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 11 und Abb. 14 . Es sind nur diejenigen Cl-Cl-, N-Cl- und N-N-Abstände aufgeführt,deren Betrag kleiner als der zugehörige van der WAALS-Berührungsabstand ist (Cl..Cl = 3.5 Å , N..Cl = 3.3 Å und N..N = 3.1 Å)[25]. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Abstände in Å			
V - Cl(1)	2.284(2)	Cl(2) - Cl(4')	3.279(3)
V - Cl(2)	2.317(2)	Cl(1) - Cl(3)	3.392(3)
V - Cl(3)	2.327(2)	Cl(1) - Cl(2)	3.410(3)
V - N(1)	1.688(6)	N(2) - N(3)	2.614(6)
V - N(2)	2.185(6)	N(1) - N(3)	2.888(6)
V - N(3)	2.130(6)	N(1) - Cl(3)	2.956(6)
N(1) - Cl(4)	1.585(6)	N(3) - Cl(3)	2.957(6)
N(2) - C(1)	1.345(9)	N(3) - Cl(2)	2.974(6)
N(2) - C(5)	1.357(8)	N(1) - Cl(1)	2.994(6)
N(3) - C(6)	1.336(8)	N(2) - Cl(3)	3.003(6)
N(3) - C(10)	1.358(8)	N(2) - Cl(2)	3.013(6)
C(1) - C(2)	1.371(10)	N(1) - Cl(2)	3.045(6)
C(2) - C(3)	1.381(10)	N(2) - Cl(1)	3.189(6)
C(3) - C(4)	1.378(10)	C(1) - H(1)	0.93(4)
C(4) - C(5)	1.388(10)	C(2) - H(2)	0.97(4)
C(5) - C(6)	1.482(9)	C(3) - H(3)	0.99(4)
C(6) - C(7)	1.375(10)	C(4) - H(4)	0.94(4)
C(7) - C(8)	1.373(10)	C(7) - H(5)	0.94(4)
C(8) - C(9)	1.358(11)	C(8) - H(6)	0.94(4)
C(9) - C(10)	1.389(11)	C(9) - H(7)	0.93(4)
		C(10)- H(8)	0.93(4)

Tab. 9 Fortsetzung

Winkel in Grad			
N(1) - V - Cl(1)	96.7(2)	N(2) -C(5)- C(6)	114.6(7)
N(1) - V - Cl(3)	93.4(2)	C(6) -C(7)- C(8)	119.2(8)
N(1) - V - Cl(2)	97.7(2)	C(7) -C(8)- C(9)	119.5(8)
N(1) - V - N(2)	171.9(3)	C(8) -C(9)- C(10)	125.8(8)
N(1) - V - N(3)	97.6(2)	C(9)-C(10)- N(3)	120.3(7)
Cl(1) - V - Cl(3)	94.7(1)	C(10)-N(3)- C(6)	119.3(6)
Cl(1) - V - Cl(2)	95.7(1)	N(3) -C(6)- C(5)	115.2(7)
Cl(1) - V - N(2)	91.0(2)	N(3) -C(6)- C(7)	121.8(7)
Cl(1) - V - N(3)	165.6(2)		
Cl(2) - V - Cl(3)	163.8(1)	H(1) -C(1)- N(2)	120 (4)
Cl(3) - V - N(2)	84.0(2)	H(1) -C(1)- C(2)	116 (4)
Cl(3) - V - N(3)	83.8(2)	H(2) -C(2)- C(1)	117 (4)
Cl(2) - V - N(2)	83.4(2)	H(2) -C(2)- C(3)	122 (4)
Cl(2) - V - N(3)	83.0(2)	H(3) -C(3)- C(2)	123 (4)
N(2) - V - N(3)	74.6(2)	H(3) -C(3)- C(4)	119 (4)
V - N(1) - Cl(4)	175.0(4)	H(4) -C(4)- C(3)	121 (4)
V - N(2) - C(1)	116.6(5)	H(4) -C(4)- C(5)	118 (4)
V - N(2) - C(5)	117.3(5)	H(5) -C(7)- C(8)	115 (4)
V - N(3) - C(6)	119.0(5)	H(5) -C(7)- C(6)	125 (4)
V - N(3) - C(10)	121.7(5)	H(6) -C(8)- C(7)	113 (4)
N(2) -C(1)- C(2)	123.8(8)	H(6) -C(8)- C(9)	126 (4)
C(1) -C(2)- C(3)	119.4(8)	H(7) -C(9)- C(8)	125 (4)
C(2) -C(3)- C(4)	117.5(8)	H(7) -C(9)-C(10)	114 (4)
C(3) -C(4)- C(5)	120.9(8)	H(8) -C(10)-C(9)	122 (4)
C(4) -C(5)- N(2)	121.2(7)	H(8) -C(10)-N(3)	116 (4)
C(5) -N(2)- C(1)	117.3(7)		

1.6. Diskussion der Struktur von Cl_3(bipy)VNCl

Die Kristallstruktur der Komplexverbindung Cl_3(bipy)-VNCl ist aus isolierten Cl_3(bipy)VNCl-Molekülen aufgebaut, in denen das Vanadiumatom von drei Stickstoff- und drei Chlor-Atomen oktaedrisch umgeben ist (Abb. 11 und 12). Das Molekül besitzt annähernd C_s-Symmetrie, wobei der Bipyridylligand mit der VNCl-Gruppe und einem weiteren Cl-Atom auf der Spiegelebene liegen.

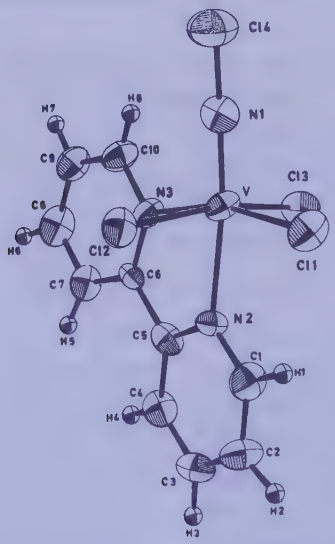


Abb. 11 Schematische Darstellung des Moleküls Cl_3(bipy)VNCl.

Die Elipsoide der thermischen Vibration repräsentieren denjenigen Raum, in dem sich die Atomschwerpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % aufhalten. Für die Wasserstoffatome wurde der isotrope Temperaturparameter $U = 0.05\ Å^2$ angenommen.

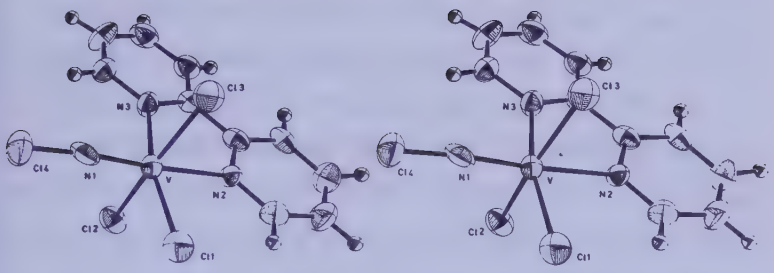


Abb. 12 Stereoskopische Darstellung des Cl_3(bipy)-VNCl-Moleküls

Die Verteilung der vier Cl_3(bipy)VNCl-Moleküle in der monoklinen Elementarzelle verdeutlichen die stereoskopischen Abbildungen 13 und 14.

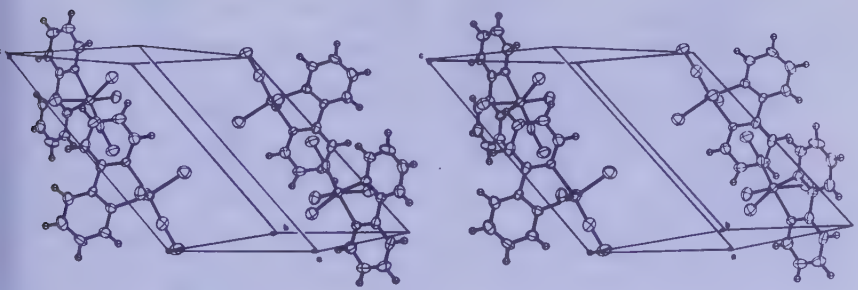


Abb. 13 Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von Cl_3(bipy)VNCl.Die Elementarzelle ist umrandet, die Blickrichtung ist entlang der reziproken Achse b^*.

Wie die Abbildungen zeigen, ist der Angriff der Stickstoffbase Bipyridyl bei der Verbindungsbildung nicht an N-Cl-Gruppe des Cl_3VNCl-Moleküls erfolgt, vielmehr ist der Ligand über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome koordinativ an das Zentralatom Vanadium gebunden. Die Geometrie der VNCl-Gruppierung ist dabei im Vergleich zum Cl_3VNCl und $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ weitgehend erhalten geblieben. Eine eingehende Diskussion der Bindungsverhältnisse in der VNCl-Gruppe wird im nächsten Abschnitt durchgeführt .

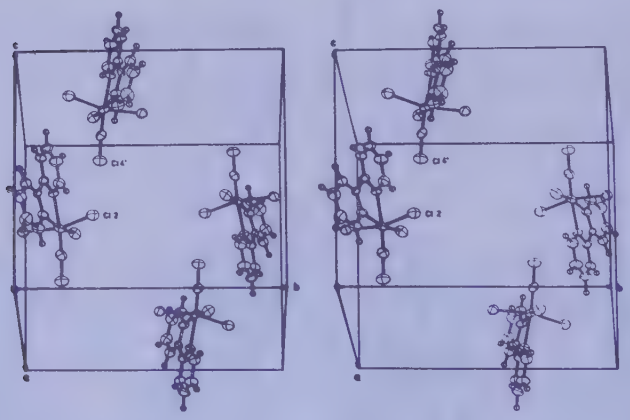


Abb. 14 Packungsdiagramm für $Cl_3(bipy)VNCl$.
Die Elementarzelle ist umrandet, die Blickrichtung ist entlang der reziproken Achse a^*.

Die Vanadium-Chlor-Bindungen im Cl_3(bipy)VNCl-Molekül liegen zwischen 2.284 und 3.327 Å (Tab. 9). Damit sind sie etwas länger als man für eine V-Cl-Einfachbindung (2.21 Å)[25] erwarten sollte. Eine ähnliche Lokkerung der V-Cl-Bindung findet man bei den ebenfalls sechsfach koordinierten Vanadiumverbindungen $(NH_4)_2VCl_6$ (V-Cl = 2.309 Å) und $(NH_4)V(NH_3)Cl_5$ (V-Cl-Abstand zwischen 2.358 und 2.391 Å) [36]. Diese Lockerung der V-Cl-Bindung z.B. gegenüber dem monomeren Cl_3VNCl oder $VOCl_3$ (V-Cl = 2.14 Å)[12][37] ist einerseits auf die höhere Koordinationszahl und andererseits auf den geringeren Elektronenbedarf des Vanadiums zurückzuführen, das im Komplex ja auch über die freien Elektronenpaare des Bipyridyl-Liganden verfügt.
Während die zueinander transständigen Atome Cl(2) und Cl(3) etwa gleich weit vom Vanadium entfernt sind, ist der Abstand V-Cl(1) vermutlicht begingt durch einen Trans-Effekt des Atoms N(3) geringfügig um 0.04 Å kürzer.

Von dem, bezüglich seiner Akzeptoreigenschaft mit dem Cl_3VNCl eng verwandten $VOCl_3$[38], das mit Lewisbasen ebenfalls eine Vielzahl sechsfach koordinierter Komplexverbindungen des Typs $VOCl_3 \cdot 2L$ bildet, sind wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit und teilweiser Instabilität der Verbindungen und der dadurch sehr rasch eintretenden Reduktion des Vanadiums bisher keine röntgenographischen Einkristalluntersuchungen vorgenommen worden. Insofern ist der Molekülkomplex Cl_3(bipy)VNCl der erste Komplex des fünfwertigen Vanadium, dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde.

Die Vanadium-Stickstoff-Abstände zum koordinativ an das Zentralatom gebundenen Liganden sind mit 2.13 bzw. 2.19 Å beträchtlich größer, als man für eine V-N-Einfachbindung nach PAULING[39] (1.92 Å) erwarten sollte. Der geringfügige Unterschied der Abstände V-N(2) und V-N(3) ist auf einen Trans-Effekt der NCl-Gruppe zurückzuführen, wobei sich der sehr kurze Abstand V-N(1) lockernd auf die Bindung V-N(2) auswirkt.

Vergleichbare Vanadium-Stickstoff-Abstände sind auch in anderen Vanadium-Verbindungen gefunden worden. In der Verbindung $(NH_4)_2V(NH_3)Cl_5$[36], in der die NH_3-Gruppe ebenfalls koordinativ an das Zentralatom gebunden ist, beträgt der V-N-Abstand 2.138 Å. In dem Elementkomplex Tri-Bipyridyl-Vanadium(0) $V(bipy)_3$[40], dessen Struktur jedoch sehr ungenau bestimmt wurde, findet man einen V-N-Abstand von 2.1 Å und einen Bindungswinkel N-V-N von ungefähr 75°. Der entsprechende Winkel N(2)-V-N(3) im $Cl_3(bipy)VNCl$ beträgt 74.6°,was eine starke Verzerrung des Vanadiumoktaeders hervorruft. Durch den kleinen Winkel kommen sich die Stickstoffatome N(2) und N(3) mit 2.614 Å beträchtlich näher, als nach dem van der WAALS-Berührungsabstand (N..N = 3.1 Å) zu erwarten wäre. Vergleichbar kurze Abstände werden jedoch bei analogen Metall-Bipy-Komplexen stets beobachtet. So beträgt z.B. in der Verbindung $(bipy)(CO)_3ClMoSnCH_3Cl_2$ der entsprechende Abstand 2.64 Å [41].

Legt man durch die Atome N(3), Cl(1), Cl(2) und Cl(3) eine beste Ebene (Tab. 10) , so befindet sich das

Vanadiumatom in einem Abstand von 0.25 Å oberhalb dieser Ebene. Diese weitere Verzerrung des V-Oktaeders wird ebenfalls durch den sehr kurzen Abstand V-N(1) hervorgerufen, da es zwischen dem Atom N(1) und den Atomen N(3), Cl(1), Cl(2) und Cl(3) zu einer Abstoßung kommt (Abb. 15) und deshalb die bereits sehr kurzen Berührungsabstände (Tab. 9) nicht noch weiter verkleinert werden können.

Die Winkel und Abstände in der Bipyridyl-Gruppe zeigen im Vergleich zum freien Ligand Bipyridyl keine relevanten Abweichungen, bis auf die Tatsache, daß im Cl_3(bipy)VNCl der Chelatligand natürlich in der cis-Form an das Zentralatom koordiniert ist, während das Bipyridyl in seiner Kristallstruktur in der trans-Konfiguration vorliegt [42].

Der C-N-Abstand beträgt durchschnittlich 1.35 Å, der mittlere C-C-Abstand 1.38 Å. Der die beiden Pyridinringe verknüpfende Abstand C(5)-C(6) liegt bei 1.482 Å. Die Bindungswinkel liegen alle in dem für eine sp^2-Hybridisierung zu erwartenden Bereich von 120°. Die größten Abweichungen betragen maximal 5°.

Aus der Berechnung der besten Ebenen durch die Atome jeweils eines Pyridinringes (Tab. 10) geht hervor, daß sowohl der Ring mit den Atomen C(1) bis N(1) (Ebene I) als auch der Ring mit den Atomen C(6) bis N(3) (Ebene II) eben gebaut ist. Das Vanadiumatom liegt im Molekül um 0.11 Å oberhalb der Ebene I und um 0.11 Å unterhalb der Ebene II. Der durch die Chelatbindung entstandene Fünfring, bestehend aus den Atomen V, N(2), C(5), C(6)

Tab. 10 Berechnete "beste Ebenen" im Cl_3(bipy)VNCl

Die Gleichungen der Ebenen in der HESSE'schen Normalform beziehen sich auf ein Orthogonalsystem, dessen auf Å normierte Achsen $\underline{e}_1$ folgende Orientierung aufweisen : $\underline{e}_1 \parallel \underline{a}$, $\underline{e}_2 \parallel \underline{b}$, $\underline{e}_3 \parallel \underline{c}^*$. Die Abstände der Atome zu der jeweiligen Ebene sind in Å angegeben. Die Ebenengleichungen lauten :

E I : 0.34215x - 0.93670y + 0.07433z + 2.9716 = 0

E II : 0.41533x - 0.90770y + 0.05989z + 3.3264 = 0

E III: -0.40667x - 0.11974y + 0.90570z - 3.4102 = 0

E IV : 0.37517x - 0.92571y + 0.04807z + 3.2009 = 0

Atom	Ebene I	Ebene II	Ebene III	Ebene IV
N(2)	-0.009 *			0.010 *
C(1)	0.001 *			
C(2)	0.007 *			
C(3)	-0.007 *			
C(4)	-0.002 *			
C(5)	0.010 *			-0.013 *
N(3)		0.017 *	0.028 *	-0.001 *
C(6)		-0.006 *		-0.001 *
C(7)		-0.005 *		
C(8)		0.004 *		
C(9)		0.007 *		
C(10)		-0.017 *		
V	-0.113	0.112	-0.251	-0.004 *
Cl(1)			0.021 *	
Cl(2)			-0.025 *	
Cl(3)			-0.025 *	

* -Zeichen markiert die Atome, durch welche die jeweilige beste Ebene deffiniert wurde.

und N(3) ist ebenfalls planar (Tab. 10).

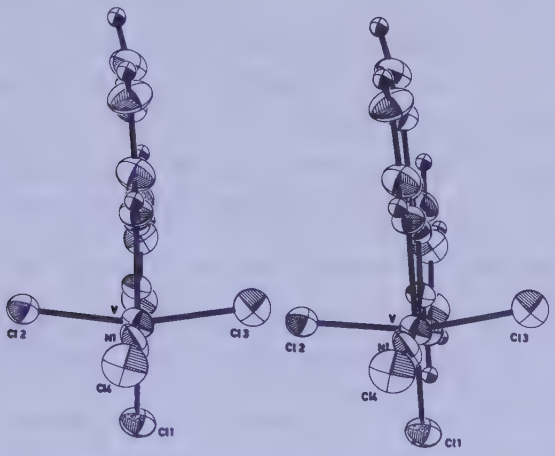


Abb. 15 Stereoskopische Darstellung des Cl_3(bipy)VNCl-Moleküls.

Bedingt durch die gegenseitige sterische Hinderung der an die Atome C(4) und C(7) gebundenen Wasserstoffe sind die zwei Pyridinringe des Bipyridyls um die Brükke C(5)-C(6) leicht gegeneinander verdreht. Der Torsionswinkel beträgt 4.6°. Eine Verdrehung der Pyridinringe um den gleichen Betrag wurde auch in anderen Bipy-Komplexen gefunden [41)43)].

Die Chlor-Chlor-, Stickstoff-Chlor- und Stickstoff-Stickstoff-Abstände innerhalb des Cl_3(bipy)VNCl-Moleküls sind fast alle kürzer als die van der WAALS-Berührungsabstände (Cl..Cl = 3.5 Å, N..Cl = 3.3 Å und N..N = 3.1 Å)[25)]. Dies ist eine Folge des kovalenten

Charakters der Bindungen der Liganden an das Zentralatom, die offensichtlich den Wirkungsradius der Liganden etwas verringert, wie es häufig bei Atomen, die an dasselbe Zentralatom gebunden sind, beobachtet wird.

Zu benachbarten Molekülen besteht in der Struktur nur zwischen den Atomen Cl(2) und Cl(4') ein Kontakt (Abstand Cl(2)-Cl(4') = 3.279 Å), der kürzer als der van der WAALS-Abstand ist. Dieser Sachverhalt kann dadurch erklärt werden, daß das an den Stickstoff gebundene Cl(4) sehr weit aus dem Molekül herausragt und damit bei einer dichten Packung der einzelnen Moleküle am stärksten stört.

Die Parameter der isotropen Temperaturfaktoren der Atome sind gemäß den Moleküleigenschaften des Cl_3(bipy)-VNCl verhältnismäßig groß (Tab. 7). Dabei führen die Stickstoffatome des Bipy-Liganden, die die Chelatbindung betätigen, erwartungsgemäß die geringste Temperaturbewegung aus, wohingegen das Atom Cl(4) die größte anisotrope Schwingung und zwar senkrecht zur Bindungsrichtung V-N(1)-Cl(4), ausführt (Tab. 8) .

1.7. Diskussion der Bindungsverhältnisse in der VNCl-Gruppierung

Die Kristallstrukturanalyse der Molekülkomplexe $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ und $Cl_3(bipy)VNCl$ ergab, daß die Geometrie der VNCl-Gruppe im Vergleich zum festen und gasförmigen Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid bei der Verbindungsbildung nicht beeinflußt wird (Tab. 11) .

Tab. 11 Bindungslängen und Bindungswinkel von bisher mittels Röntgen- bzw. Elektronen-Beugung untersuchten Verbindungen mit einer VNCl-Gruppe. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

Verbindung	V≡N [Å]	N-Cl [Å]	∢V-N-Cl [°]	Lit.
Cl_3VNCl_{fest}	1.642(9)	1.588(9)	175.2(3)	11)
$Cl_3VNCl_{gasf.}$	1.650(2)	1.597(3)	169.7(1.4)	12)
$Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$	1.655(3)	1.603(3)	179.5(2)	d.A.
$Cl_3(bipy)VNCl$	1.688(6)	1.585(6)	175.0(4)	d.A.
Mittelwert	1.66	1.59	174.8	

Der sehr kurze V-N-Abstand beträgt im Mittel 1.66 Å. Er spricht für eine Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung und ist gut vergleichbar mit dem nach PAULING[39)]

abgeschätzten Wert von 1.60 Å. Im Cl_3(bipy)VNCl ist der V-N-Abstand gegenüber dem Cl_3VNCl um ca. 0.04 Å länger. Das zeigt eine geringfügige Schwächung der Metall-Stickstoff-Dreifachbindung an, die vermutlich durch das große Elektronenangebot am Vanadium hervorgerufen wird.

Der in Tabelle 11 angegebene mittlere N-Cl-Abstand von 1.59 Å ist deutlich kürzer als man nach PAULING für eine Stickstoff-Chlor-Einfachbindung erwarten sollte. Überhaupt ist es der kürzeste N-Cl-Abstand der bisher gefunden wurde[44]. Die nahezu lineare Anordnung der Vanadium-Stickstoff-Chlor-Gruppierung kann nur durch eine Delokalisierung des Elektronenpaares am Stickstoff hervorgerufen werden, was eine sp-Hybridisierung des Stickstoffatomes zugrunde legt. Für die VNCl-Gruppe können demnach zwei verschiedene mesomere Grenzstrukturen in Betracht gezogen werden:

$$V\equiv N-\underline{\overline{Cl}}| \qquad\qquad V\equiv N-\underline{\overline{Cl}}|$$

(I) (II)

In der Grenzstruktur I wäre die Verkürzung auf eine partielle N-Cl-Doppelbindung zurückzuführen, die durch eine Beteiligung der freien d-Orbitale am Cl-Atom möglich ist. Jedoch ist die Grenzstruktur II mit einer N-Cl-Einfachbindung die bessere Beschreibung der Bindungsverhältnisse in der VNCl-Gruppe. Man muß nämlich berücksichtigen, daß dem nach PAULING berechneten Abstand für eine N-Cl-Einfachbindung eine

sp^3-Hybridisierung am Stickstoff zugrunde liegt.

Tab. 12 Zusammenstellung von N-Cl- und C-Cl-Abständen in Abhängigkeit von der Hybridisierung der Stickstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome.

Hybrid	Verbindung	N-Cl [Å]	Verbindung	C-Cl [Å]
sp^3	$NCl_{3(fest)}$	1.75 [45]	CH_3CH_2Cl	1.77 [46]
sp^2	$H_2C(-CO)_2NCl$	1.69 [9]	CH_2CHCl	1.72 [46]
sp-	Cl_3VNCl	1.59 [11]	CHCCl	1.63 [46]
Nach PAULING ber.[39]		1.73		1.77

Vergleicht man die N-Cl-Abstände und die C-Cl-Abstände aus Tabelle 12 für verschieden hybridisierte Stickstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome, so stellt man eine große Abhängigkeit der Stickstoff-Chlor- bzw. der Kohlenstoff-Chlor-Bindungslängen von der Hybridisierung fest. Man findet nur bei sp^3-hybridisierten N- und C-Atomen den für eine Einfachbindung berechneten Wert, während sich die Bindungen bei sp-Hybridisierung in beiden Fällen um vergleichbare Beträge deutlich verkürzen. Im Falle der N-Cl-Bindung beträgt die Verkürzung etwa 0.16 Å und im Falle der C-Cl-Bindung ungefähr 0.14 Å. Dieser Befund zeigt, daß der kurze

N-Cl-Abstand in der VNCl-Gruppierung mit Sicherheit eine Folge der Hybridisierung ist.

Da die Geometrie der VNCl-Gruppe für einen sp-hybridisiertes Stickstoffatom spricht, an dem sich kein freies Elektronenpaar mehr befindet, sollte man das Cl_3VNCl und die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen nicht als Derivate des Chloramins auffassen. Eine bessere Möglichkeit wäre die Beschreibung der Verbindungen als Nitrenkomplexe, in denen der Nitrenligand $\overline{N}$-Cl durch eine Komplexbindung am Übergangsmetall unter Ausbildung einer Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung stabilisiert ist. Diese Beschreibung läßt auch eher verstehen, weshalb die VNCl-Gruppe trotz des hohen Elektronenangebotes am Vanadium im Bipyridyl-Komplex Cl_3(bipy)VNCl nicht abgewinkelt wird entsprechend der Grenzstruktur : $V{\equiv}\overline{N}\diagdown Cl$

Die gegenüber Derivaten des Chloramins wie Triphenylphosphinchlorimin, $Ph_3P{=}\overline{N}$-Cl andere Reaktionsweise des Cl_3VNCl unterstützt ebenfalls die Auffassung, daß es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen um Nitrenkomplexe handeln muß. Übrigens wurde kürzlich mit $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V{\equiv}N\text{-}N(Si(CH_3)_3)_2$ eine weitere Verbindung beschrieben[55)56)], die man ebenfalls als Nitrenkomplex des Vanadiums auffassen kann. Die Baugruppe V≡N-N ist streng linear und der V-N-Abstand beträgt 1.666(6) Å. Für den N-N-Abstand (1.369(9) Å) wird ein Mehrfachbindungsanteil angenommen. Die Verkürzung gegenüber einer Einfachbindung (1.44 Å) kann aber auch hier durch die sp-Hybridisierung des Stickstoffs erklärt werden.

2. Die Reaktionen des Cl_3VNCl mit Pyridin

Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid ergibt mit Pyridin in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowohl die 1 : 1 Verbindung $Cl_3(py)VNCl$ als auch die 1 : 2 Verbindung $Cl_3(py)_2VNCl$ (py = Pyridin).

2.1. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(py)VNCl$

Versetzt man in CCl_4 gelöstes Cl_3VNCl langsam mit der äquimolaren Menge an absolutiertem Pyridin, so erhält man die Verbindung $Cl_3(py)VNCl$ in Form eines hellroten in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Festkörpers. Das Röntgenpulverdiagramm des sehr hydrolyseempfindlichen und bei der Darstellung mikrokristallin anfallenden $Cl_3(py)VNCl$ ist schematisch in Abbildung 16 wiedergegeben.

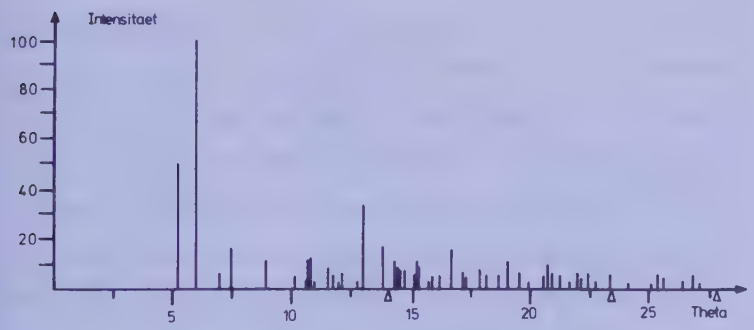


Abb. 16 GUINIER-Pulverdiagramm von $Cl_3(py)VNCl$

Δ -Zeichen markiert die Lage der Si-Eichlinien

$Cl_3(py)VNCl$ ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Methanol und in Pyridin löst es sich unter Zersetzung und Reduktion des Vanadiums mit hellgrüner Farbe. Es gelingt weder durch Umkristallisieren noch durch Tempern der Verbindung in einer geschlossenen Ampulle größere Kristalle zu züchten. $Cl_3(py)VNCl$ schmilzt bei 125°C unter Zersetzung.

In Abbildung 17 ist das IR-Spektrum des $Cl_3(py)VNCl$ im Bereich von 200 und 1300 cm^{-1} wiedergegeben. Die Veilzahl der Banden erschwert eine genaue Zuordnung. Jedoch findet man in dem für eine Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung in Frage kommenden Bereich eine starke Absorptionsbande bei 1110 cm^{-1}, die nicht dem Pyridin[47] zugeordnet werden kann. Die starke Bande bei 502 cm^{-1},

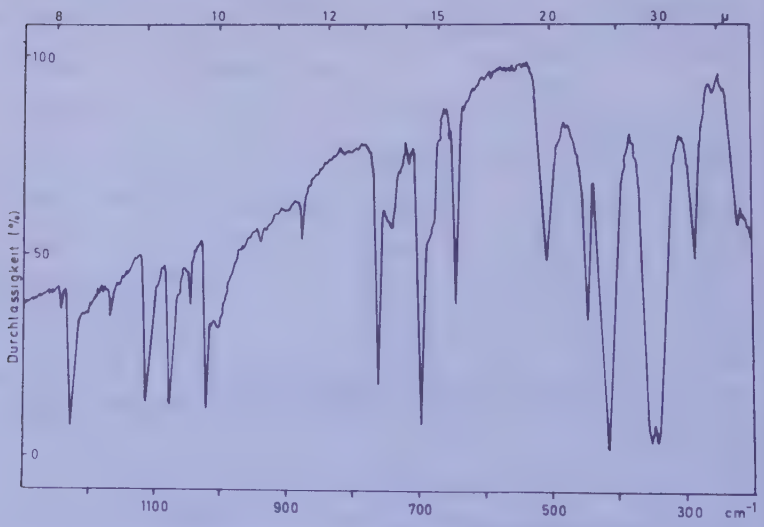
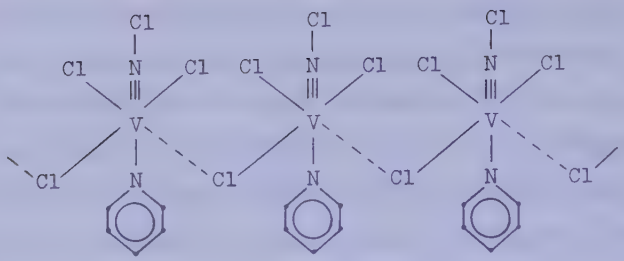


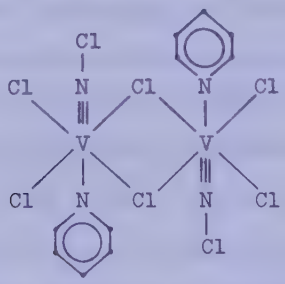
Abb. 17 IR-Spektrum von $Cl_3(py)VNCl$ (Nujolsuspension)

die einer N-Cl-Valenzschwingung entspricht, kann ebenfalls nicht von Schwingungen des Pyridinliganden verursacht sein. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß bei der Reaktion des Cl_3VNCl mit Pyridin der Angriff der Lewisbase nicht an der N-Cl-Gruppe erfolgt ist und die Geometrie der VNCl-Gruppierung im $Cl_3(py)VNCl$ erhalten bleibt, was in Übereinstimmung mit dem Reaktionsverhalten des Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid gegenüber der Stickstoff-Base Bipyridyl steht. Demnach ist das Pyridin an das Vanadiumatom koordiniert. Dies wird durch die Absorptionsbanden bei 285 und 250 cm^{-1} bestätigt, die in dem für eine Metall-Stickstoff-Valenzschwingung zu erwartenden Bereich zwischen 200 und 300 cm^{-1} liegen und auch in den Verbindungen $Cl_3(bipy)VNCl$ und $Cl_3(py)_2VNCl$ in diesem Bereich gefunden werden (siehe Abb. 9 und 19).

Die schlechte Löslichkeit des Molekülkomplexes $Cl_3(py)VNCl$ läßt auf einen polymeren Charakter der Verbindung schließen, zumal die Koordinationszahl fünf, wie sie bei einem isolierten $Cl_3(py)VNCl$-Molekül anzunehmen wäre, bisher noch bei keiner Verbindung des fünfwertigen Vanadium mit einem einzähnigen Stickstoff-Liganden gefunden wurde. Die für das Vanadium günstigere 6er-Koordination ließ sich durch die Ausbildung von Chlor-Brücken zu Nachbarmolekülen im $Cl_3(py)VNCl$ realisieren. Die dadurch entstehenden Molekülketten stünden auch mit der schlechten Löslichkeit des $Cl_3(py)VNCl$ im Einklang:



Die Kristallstruktur des Molekülkomplexes $Cl_3(py)VNCl$ könnte auch aus dimeren $[Cl_3(py)VNCl]_2$-Einheiten aufgebaut sein :



Hier sollte jedoch eine bessere Löslichkeit in organischen Solventien erwartet werden.

2.2. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(py)_2VNCl$

In Dichlormethan gelöstes Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid reagiert mit Pyridin im Verhältnis 1 : 2 unter Bildung der in CH_2Cl_2 mit rotbrauner Farbe löslichen Komplexverbindung $Cl_3(py)_2VNCl$. Gibt man zu dieser Lösung ein unpolares Lösungsmittel wie z. B. Hexan, in dem $Cl_3(py)_2VNCl$ unlöslich ist, so fällt die Verbindung als amorphes Pulver aus. In kristalliner

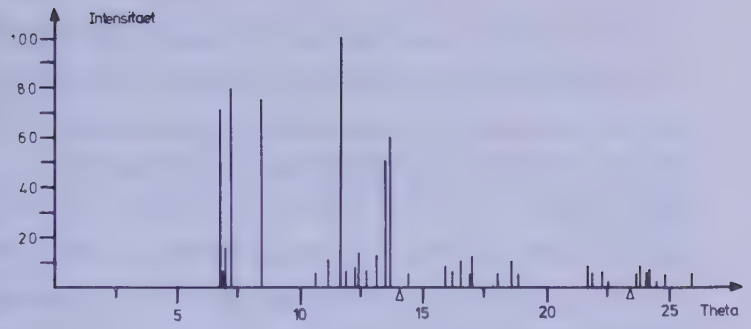


Abb. 18 GUINIER-Pulverdiagramm von $Cl_3(py)_2VNCl$
Δ markiert die Lage der Si-Eichlinien

Form läßt sich der Molekülkomplex $Cl_3(py)_2VNCl$ durch langsames Abziehen des Lösungsmittels CH_2Cl_2 darstellen (Abb. 18). Das so erhaltene rotbraune und extrem hydrolyseempfindliche Produkt schmilzt bei 159°C. Bis zu 1 mm große Einkristalle von $Cl_3(py)_2VNCl$ lassen sich durch mehrwöchiges Tempern der Verbindung in einer geschlossenen Glasampulle bei einer Ofentemperatur von 140 °C züchten.

In vielen organischen polaren Lösungsmitteln ist die Komplexverbindung mit rotbrauner Farbe sehr gut löslich. In Pyridin löst sich $Cl_3(py)_2VNCl$ jedoch unter Gas- und Wärme-Entwicklung mit türkisgrüner Farbe, die eindeutig darauf hinweist, daß das Vanadium durch die Base reduziert wurde.

Die pyknometrisch mit n-Oktan als Sperrflüssigkeit bestimmte Dichte beträgt für $Cl_3(py)_2VNCl$ 1.62 g/cm^3 .

Die Messung der magnetischen Eigenschaften nach der

GOUY-Methode[16] ergeben für das $Cl_3(py)_2VNCl$ einen schwachen temperaturabhängigen Paramagnetismus, wie er vergleichsweise bei allen in dieser Arbeit untersuchten Vanadium(V)-Verbindungen gefunden wird. Die Meßergebnisse sind in Tab.14 im experimentellen Teil angegeben.

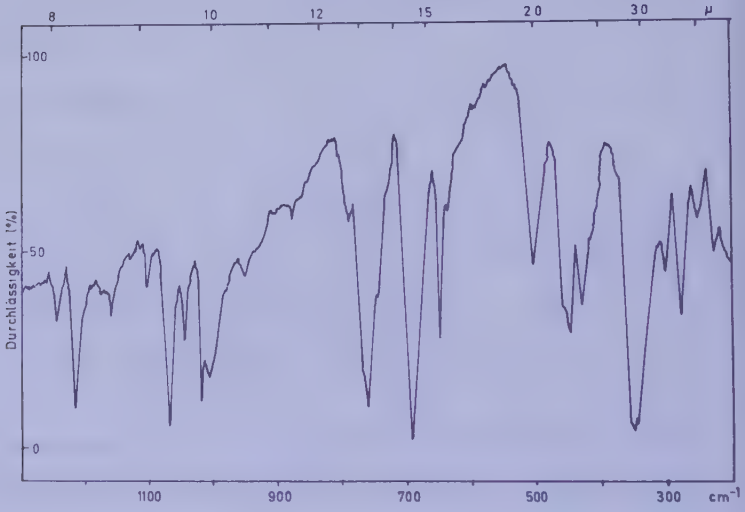


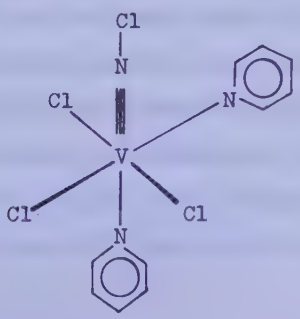
Abb. 19 IR-Spektrum von $Cl_3(py)_2VNCl$ (Nujolsuspension

Das linienreiche IR-Spektrum des Komplexes $Cl_3(py)_2$ VNCl (Abb. 19) unterscheidet sich kaum von dem des $Cl_3(py)VNCl$ (Abb. 17). Auch hier findet man die für die V-N-Dreifachbindung bzw. N-Cl-Bindung typischen Absorptionsbanden bei 1110 und 500 cm^{-1}, die beweisen, daß die VNCl-Gruppierung bei der Komplexbildung erhalten bleibt, und daß sich die Liganden mit ihren Stickstoffatomen an das Vanadium koordiniert haben.

Dieses Reaktionsverhalten wird durch die Absorptionsbanden bei 279, 250 und 228 cm^{-1}, die den Vanadium-Stickstoff-Schwingungen zugeordnet werden können, bestätigt.

Im Gegensatz zum $Cl_3(py)VNCl$, in dem die vom Vanadium(V) allgemein bevorzugte Koordinationszahl sechs durch die Verknüpfung der einzelnen Moleküle über Cl-Brücken in einer Kettenstruktur realisiert werden kann, sollte das $Cl_3(py)_2VNCl$ aus isolierten $Cl_3(py)_2$-VNCl-Molekülen aufgebaut sein, wie man sie auch in der verwandten Verbindung $Cl_3(bipy)VNCl$ findet. Diese Annahme wird durch Molekulargewichtsbestimmungen in CH_2Cl_2 bewiesen. Damit im Einklang ist auch die gute Löslichkeit der Komplexverbindung $Cl_3(py)_2VNCl$ in organischen Lösungsmitteln.

Über die stereochemische Anordnung der Liganden um das Zentralatom im $Cl_3(py)_2VNCl$-Molekül lassen sich naturgemäß anhand der IR-Spektren keine Aussagen treffen. Jedoch ist die Anordnung der Liganden in cis-Stellung, mit einem Pyridinring transständig zur NCl-Gruppe, analog wie im Molekülkomplex $Cl_3(bipy)VNCl$ aus sterischen Gründen wahrscheinlich.



Im Massenspektrum des $Cl_3(py)_2VNCl$ findet man keinen Molekülpeak, da die Liganden bei einer Temperatur von ca. 120 °C in der Ionisationskammer sehr schnell eliminiert werden. Jedoch weisen das auftretende $[Cl_3VNCl]^+$-Ion sowie die durch sukzessive Chlorabspaltung entstehenden Fragmente anhand ihrer typischen Isotopenmuster auf eine Komplexbindung der Pyridinliganden am Vanadiumatom hin.

Das dem Cl_3VNCl bezüglich seiner lewisaciden Eigenschaften sehr ähnliche $VOCl_3$ reagiert ebenfalls mit zwei Mol Pyridin zu der Verbindung $VOCl_3 \cdot 2py$[38]. Diese Komplexverbindung ist im Vergleich zum $Cl_3(py)_2VNCl$ bedeutend instabiler und zerfällt sehr schnell unter Reduktion des Vanadiums zu der grünblauen Verbindung $VOCl_2 \cdot 3$Pyridin.

Damit haben sich die Annahmen von STRÄHLE und DEHNICKE nicht bestätigt, die vermuteten, daß die Stickstoffbase Pyridin ähnlich wie in den Halogennitraten[48] das Chloratom der NCl-Gruppe als Cl^+-Kation abspalten und stabilisieren kann[2]. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß man bei der Umsetzung von Cl_3VNCl mit Pyridin ohne Lösungsmittel, wie sie von STRÄHLE und DEHNICKE vorgenommen wurde, wegen der starken Wärmeentwicklung und der reduzierenden Wirkung der Base keine reinen Reaktionsprodukte erhält. So ist es nicht verwunderlich, daß weder die IR- noch die Röntgen-Spektren der in dieser Arbeit erstmals dargestellten Komplexverbindung $Cl_3(py)VNCl$ und des Molekülkomplexes

$Cl_3(py)_2VNCl$ mit den Spektren der von STRÄHLE und DEHNICKE dargestellten Verbindung "$Cl_3VNCl \cdot 2$Pyridin" nicht übereinstimmen.

3. Die Reaktionen des Cl_3VNCl mit tertiären Phosphinen

In Fortsetzung der Untersuchungen über das chemische Verhalten des Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorids, und insbesondere dessen N-Cl-Gruppe gegenüber Elektronendonatoren wurden auch die Lewisbasen Triphenylphosphin (PPh_3) und n-Tributylphosphin (PBu_3) zu Umsetzungen mit Cl_3VNCl herangezogen.

3.1. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(Ph_3P)VNCl$

Vereinigt man stöchiometrische Mengen Triphenylphosphin und Cl_3VNCl in CCl_4 als Lösungsmittel für beide Reaktionspartner, so entsteht die rotbraune, mikrokristalline und sehr luftempfindliche Komplexverbindung $Cl_3(Ph_3P)VNCl$, deren Röntgenpulverdiagramm in Abbildung 20 skizziert ist.
$Cl_3(Ph_3P)VNCl$ ist in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch mehrmaliges Umkristallisieren der Verbindung in Dichlormethan lassen sich bis zu 2 mm große plättchenförmige Kristalle herstellen, die sich jedoch auf Grund ihres meist polykristallinen Aufbaues für Einkristalluntersuchungen nicht eigneten. Der Schmelzpunkt von $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ liegt bei 229 °C. Die in n-Oktan bestimmte Dichte beträgt 1.48 g/cm^3 .

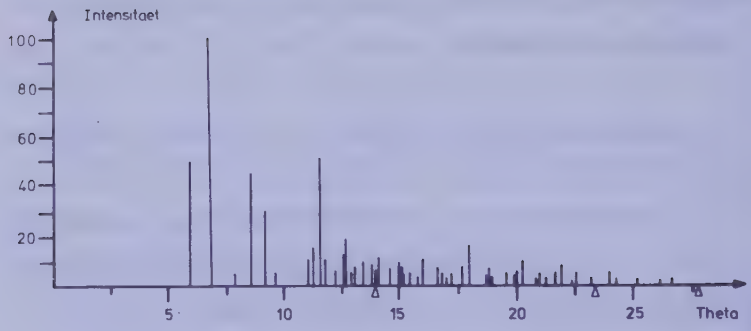


Abb. 20 GUINIER-Pulverdiagramm von $Cl_3(Ph_3P)VNCl$
Δ markiert die Lage der Si-Eichlinien

Die Wertigkeitsstufe +5 für das Vanadium in der Verbindung kann anhand magnetischer Messungen, deren Auswertung einen schwachen temperaturabhängigen Paramagnetismus ergibt, als gesichert angesehen werden. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 14 im experimentellen Teil angegeben.

3.2. Darstellung und Eigenschaften von $Cl_3(Bu_3P)VNCl$

Die Molekülverbindung $Cl_3(Bu_3P)VNCl$ lässt sich in einfacher Weise durch Zutropfen äquimolarer Mengen Tributylphosphin zu einer Lösung von Cl_3VNCl in Benzol herstellen. Nach Abziehen des Lösungsmittels, in dem $Cl_3(Bu_3P)VNCl$ mit brauner Farbe gelöst vorliegt, nimmt man den klebrigen Rückstand mit wenig CH_2Cl_2

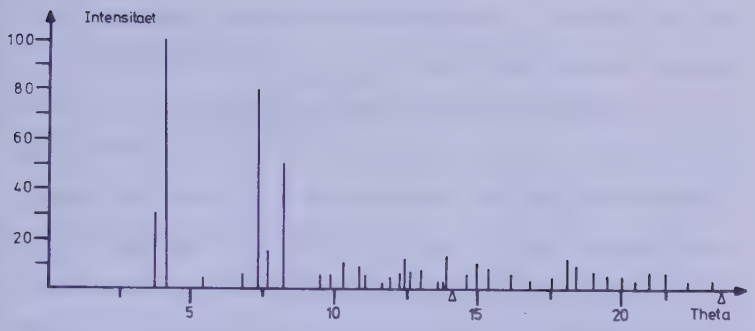


Abb. 21 GUINIER-Pulverdiagramm von $Cl_3(Bu_3P)VNCl$
Δ markiert die Lage der Si-Eichlinien

auf und belässt die Lösung zur Kristallisation für zwei Monate in einem Kühlschrank. Die so entstandenen dunkelbraunen kompakten Kristalle von reinstem $Cl_3(Bu_3P)$-VNCl, die im Vakuum sehr schnell zerfließen, sind sehr hydrolyseempfindlich und in kristalliner Form (Abb. 21) nur weinige Tage unter Schutzgas haltbar.

3.3. Diskussion der ^{31}P-NMR-Spektren der Phosphinkomplexe $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ und $Cl_3(Bu_3P)VNCl$

In den ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren der Molekülkomplexe $Cl_3(Bu_3P)VNCl$ und $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ beobachtet man jeweils ein Signal, welches im Fall R = Bu um 92 ppm und im Fall R = Ph um ca. 104 ppm im Vergleich zum freien Liganden nach tieferem Feld verschoben ist (siehe Tab. 13 und Abb. 22) .

Obwohl in der Literatur über ^{31}P-NMR spektroskopische Untersuchungen an Vanadiumverbindungen, die eine V-P-Bindung enthalten, bisher nicht berichtet wurde und somit kein entsprechendes Vergleichsmaterial zur Verfügung steht, können anhand der ^{31}-P-NMR-Spektren der Phosphinkomplexe des Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorids direkte Metall-Phosphor-Bindungen angenommen werden. In Tabelle 13 sind zum Vergleich die chemischen Verschiebungen einiger Chrom-Phosphin-Komplexe mitaufgenommen, die jedoch wegen der unterschiedlichen Wertigkeitsstufen der Metallatome geringer sind. Allerdings findet man eine vergleichbare chemische Verschiebung der ^{31}P-Signale in Abhängigkeit des Liganden R_3P.

Tab. 13 ^{31}P-$\{^1H\}$-PFT-NMR-Spektren der Verbindungen $Cl_3(R_3P)VNCl$, $R_3PCr(CO)_5$ und $(Ph_3P)_2NBr$. (R = C_6H_5, n-C_4H_9 , ext. Standard 85% H_3PO_4, Lösungsmittel CH_2Cl_2)

Verbindung	chem. Versch. δ in ppm		Literatur
	geg. Stand	geg. Lig.	
Bu_3P	32.6		49)
Ph_3P	7.0		50)
$Cl_3(Bu_3P)VNCl$	-59.4	-92.0	
$Cl_3(Ph_3P)VNCl$	-97.2	-104.2	
$Bu_3PCr(CO)_5$	-30.2	-62.8	51)
$Ph_3PCr(CO)_5$	-55.3	-62.3	51)
$(Ph_3P)_2NBr$	-21.0	-28.0	15)

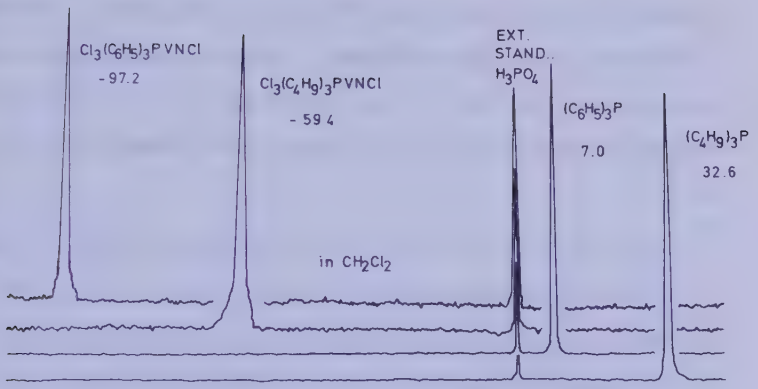


Abb. 22 ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren der Liganden Ph_3P und Bu_3P sowie der Molekülkomplexe $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ und $Cl_3(Bu_3P)VNCl$. (Lsm. CH_2Cl_2, Stand. H_3PO_4)

Die Bindung der Phosphinliganden an das Cl_3VNCl muß als reine Donorbindung des Phosphors angesehen werden, da das Vanadium fünfwertig vorliegt und demzufolge keine Rückbindung erfolgen kann. Die Komplexbildung ist damit eine typische Lewis-Säure/Base-Reaktion. Offensichtlich ist der Angriff des Phoshpinliganden am Stickstoff des Cl_3VNCl-Moleküls nicht möglich, während beim Triphenylchlorimin, $Ph_3P{=}N{-}Cl$, das man als Chloramin auffassen kann, der Angriff am Stickstoff erfolgt.

Erwähnenswert ist die Tatsache, daß das dem Cl_3VNCl chemisch eng verwandte $VOCl_3$ bei der Umsetzung mit tertiären Phosphinen zu der violetten Verbindung VCl_3, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphinoxid, reduziert

wird : $VOCl_3 + R_3P \longrightarrow VCl_3 + OPR_3$

Unsere Arbeiten im System $VOCl_3/R_3P$ sind zwar im Moment noch nicht ganz abgeschlossen, jedoch deuten sowohl die IR-Spektren der Reaktionsprodukte als auch magnetische Messungen zweifelsfrei auf diesen Reaktionsmechanismus hin.

Die gute Löslichkeit der Phosphinkomplexe des Cl_3VNCl in organischen Lösungsmitteln sowie die in CH_2Cl_2 bestimmten Molekulargewichte der Verbindungen lassen auf einen monomeren Charakter der Moleküle schließen, in denen das Vanadium fünffach koordiniert wäre. Im Massenspektrum des $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ beobachtet man zwar keinen Molekülpeak, jedoch weisen das auftretende $[Cl_3(Ph_3P)VN]^+$-Ion sowie die durch sukzessive Chlorabspaltung entstehenden Hauptfragmente anhand ihrer typischen Isotopenpeaks und Kombinationen auf einen monomeren Aufbau de Komplexes hin. Allerdings deutet eine weitere Fragmentierungsserie, ausgehend vom $[Cl_2(Ph_3P)VN]_2^+$ -Ion und anschließender Cl- und Ph_3P-Abspaltung auf einen möglichen dimeren Aufbau des Molekülkomplexes $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ hin, obwohl diese schwache Fragmentierungsserie eine Folge der gewählten Ionisationsbedingungen sein könnte unter denen die beobachteten Fragmente dann durch Nebenreaktionen in der Ionisationskammer hervorgerufen wurden

Über die Geometrie der VNCl-Gruppe lassen sich anhand der angefertigten IR-Spektren der Phoshinkomplexe keine Aussagen treffen, da in dem interessierenden Bereich zu viele Banden der Liganden erscheinen.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente

Die extreme Empfindlichkeit der dargestellten Vanadiumverbindungen gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff erforderten besondere Arbeitstechniken.Alle Arbeiten wurden an einer Hochvakuum-Glasapparatur durchgeführt, an der die verwendeten Glasgeräte 24 Stunden evakuiert wurden. Beim Experimentieren an offenen Geräten wurde stets mit reinstem Stickstoff als inertes Schutzgas kräftig gespült.Der Stickstoff wurde über P_2O_5 auf Bimsstein sorgfältig von Wasserspuren befreit und dann zur Entfernung letzter Sauerstoffreste über 60 cm lange Türme mit BTS-Katalysator geleitet.Die Aufbewahrung der Substanzen erfolgte in Schlenkgefäßen unter Schutzgasatmosphäre.
Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmittel getrocknet mit Stickstoff gesättigt und jeweils frisch destilliert.

2.Ausgangsverbindungen

VCl_4 wurde durch Überleiten von mit P_2O_5 getrocknetem Chlorgas über Vanadium-Granulat (Firma MERCK) dargestellt

Cl_3VNCl wurde in Anlehnung an das von STRÄHLE[1)] beschriebene Verfahren dargestellt.Dabei leitet man das aus NaN_3 und Cl_2-Gas hergestellte ClN_3 in eine mit CCl_4 verdünnte Lösung von VCl_4.Nach beendeter Reaktion kocht man vier Stunden unter Rückfluss.Dabei zerstzt sich das als Primärprodukt entstandene VCl_4N_3 zu Cl_3VNCl.Auf eine

Reinigung des so erhaltenen Cl_3VNCl durch Sublimation bzw. Umkristallisation konnte,wie vergleichende GUINIER-Pulveraufnahmen zeigten,verzichtet werden,was die Ausbeute an Cl_3VNCl beträchtlich erhöhte.Ausgehend von 2g Vanadium konnten etwa 8g reines Cl_3VNCl erhalten werden. Die Umsetzung muß unter Beachtung jeglicher Sicherheitsvorkehrungen erfolgen,da sowohl das Chlorazid als auch das als Zwischenprodukt anfallende VCl_4N_3 explosive Verbindungen sind.

$SbCl_5$(Firma MERCK) wurde unter vermindertem Druck von 14 Torr mit einer 25 cm langen Kolonne bei 68°C destilliert und anschließend mit trockenem Chlorgas gesättigt.

BCl_3 war ein p.a. Präparat der Firma MERCK und wurde keiner besonderen Reinigung unterworfen.

AsF_3: Zu einem Gemenge von 80 g As_2O_3 und 96 g CaF_2 wurden 352 g konzentrierte H_2SO_4 gegeben.Das entstehende AsF_3 destillierte bei 56°C aus dem Reaktionskolben.Zur Erhöhung der Ausbeute wurde die Mischung gegen Ende der Reaktion erwärmt.

$AlCl_3$ (Firma FLUKA) wurde in einem 60 cm langen Quarzrohr mehrmals bei 183°C sublimiert.

$VOCl_3$ wurde durch sechsstündiges Erhitzen unter Rückfluß einer Mischung von 20 g V_2O_5 und 24 cm^3 $SOCl_2$ dargestellt.Anschließend wurde das gebildete $VOCl_3$ zweimal bei 127°C destilliert.

Pyridin (Firma MERCK) wurde über KOH getrocknet und bei

156°C destilliert und mit trockenem Stickstoff gesättigt.

2,2'-Bipyridyl (Firma MERCK) wurde durch Evakuieren und gelindes Erwärmen von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit.

Triphenylphosphin (Firma MERCK) wurde in absolutem Dichlormethan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Tributylphosphin (Firma MERCK) wurde ohne weitere Reinigung direkt zur Reaktion eingesetzt.

3.Analysenmethoden

3.1. Vanadiumanalysen:

Die Vanadiumanalysen erfolgten mittels Atomabsorptionsspektralanalyse (Spektrometer der Firma BECKMANN Modell 1248) und titrimetrisch.Dabei wurde das Vanadium in stark schwefelsaurer Lösung mit einer jeweils frisch eingestellten Eisen(II)-Lösung gegen Ferroin als Indikator titriert,nachdem alles Vanadium mit einer $KMnO_4$-Lösung oxidiert worden war[52].

3.2. Antimonanalysen:

Die Substanzprobe wurde mit halbkonzentrierter H_2SO_4 aufgenommen und mit einem Überschuß an Natriumsulfit versetzt,um das Antimon in die dreiwertige Stufe zu reduzieren.Nach dem Verkochen des überschüssigen SO_2 wurde die Lösung mit wenig konzentrierte HCl versetzt

und das Antimon bei 50°C bromatometrisch mit einer n/10 Kaliumbromat-Lösung gegen Methylrot als Indikator titriert.

3.3. Chloranalysen:

Zur Bestimmung von Chlor wurde die Substanzprobe nach SCHÖNINGER[53] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.
Im Falle der Verbindung $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ wurde die Probe in halbkonzentrierter H_2SO_4 gelöst und mit Eisen(II)-lösung versetzt,um entstandenes Chloramin zu reduzieren. Anschließend wurde mit einer n/20 $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert.

3.4. Kohlenstoff-,Stickstoff- und Wasserstoffanalysen:

Die Bestimmung der Kohlenstoff-,Stickstoff- und Wasserstoffgehalte erfogte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

4.Darstellungsmethoden

4.1. Die Darstellung von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$

In einem 50 ml Dreihals-Rundkolben werden 10 ml (ca. 80 mMol) frischdestilliertes und mit trockenem Chlorgas gesättigtes Antimonpentachlorid vorgelegt und mit Eiswasser gekühlt.Anschließend bringt man unter kräftigem Rühren 620 mg (ca. 3mMol) Cl_3VNCl portionsweise in den Reaktionskolben.Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 90°C gekocht bis sich alles Cl_3VNCl gelöst hat.

Die dadurch entstandene ziegelrote Lösung lässt man langsam abkühlen und bringt sie für zwei Tage in einen Kühlschrank,wo der Molekülkomplex $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ in Form von orangefarbenen glänzenden tafelförmigen Kristallen auskristallisiert.Der Niederschlag wird unter Schutzgas und gleichzeitiger Kühlung von überschüssigem $SbCl_5$ abfiltriert, 10 Minuten im Hochvakuum getrocknet und unter Schutzgas in ein Schlenkgefäß überführt.Wegen des niederen Zersetzungspunktes empfiehlt sich die Aufbewahrung der Verbindung im Kühlschrank.Die Ausbeute ist bezogen auf eingestztes Cl_3VNCl quantitativ.

$Sb_2Cl_{14}VN$ (804.9)

Ber.	V 6.3	Sb 30.3	Cl 61.7
Gef.	V 6.4	Sb 29.6	Cl 61.3

4.2. Die Umsetzung von Cl_3VNCl mit AsF_3

Die in Abbildung 23 skizzierte Glasapparatur nach DEHNICK wurde für die Umsetzung von Cl_3VNCl mit AsF_3 verwendet. Im Vorratsgefäß befanden sich 30 ml AsF_3,das über das in einem Quarzschiffchen befindliche Cl_3VNCl destilliert wurde.Durch Aufsatz eines P_2O_5-Trockenrohres wurde vor Luftfeuchtigkeit geschützt.Mittels einer Heizwicklung wurde die Temperatur zwischen 60 und 130°C variiert.Die Reaktionszeiten lagen zwischen 2 und 24 Stunden.Die so entstandenen graugrünen amorphen Verbindungen wurden unte Schutzgas in ein Schlenkrohr überführt und analysiert. Jedoch handelte es sich immer nur um Substanzgemische,di keinen Stickstoff und nur noch wenig Chlor enthielten.

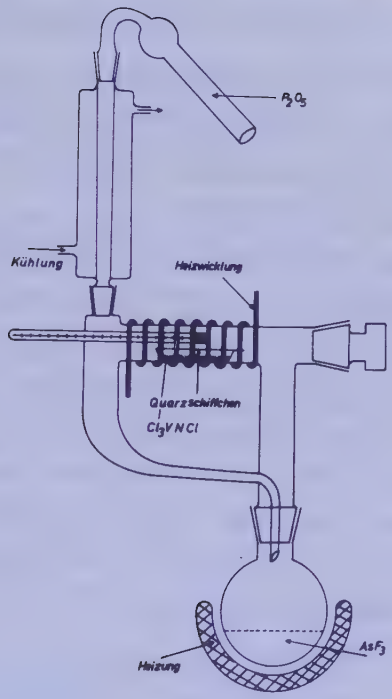


Abb.23 Umlaufapparatur zur Umsetzung von gasförmigem AsF_3 mit Cl_3VNCl

4.3. Die Darstellung von $Cl_3(bipy)VNCl$

(bipy = 2,2'-Bipyridyl)

In einem 100 ml Rundkolben,versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter,werden 1.035 g (5mMol) Cl_3VNCl in 30 ml absolutiertem Dichlormethan gelöst.Anschließend lässt man 0.78 g (5mMol) 2,2'-Bipyridyl,gelöst in 25 ml Dichlormethan, langsam während zwei Stunden zu der roten Lösung zutropfen.Es wird dabei kräftig gerührt und mit

Eis gekühlt,um die bei der Reaktion freiwerdende Wärme abzuführen. Nach beendeter Reaktion filtriert man das ausgefallene sehr hydrolyseempfindliche Cl_3(bipy)VNCl unter Schutzgas ab,wäscht mehrmals mit CH_2Cl_2 und trocknet das grüngelbe mikrokristalline Festprodukt mehrere Stunden im Hochvakuum.

Die in CH_2Cl_2 ausgefallenen Kristalle erwiesen sich für röntgenographische Einkristalluntersuchungen als viel zu klein. Größere Kristalle erhält man durch mehrtägiges Kochen der Substanz in absoluiertem Acetonitril (Kp. 82.5°C) unter Rückfuß, in dem Cl_3(bipy)VNCl eine geringe temperaturabhängige Löslichkeit besitzt. Die Temperatur des Ölbades wird dabei konstant auf 105°C gehalten.Es ist zu beachten, daß der Flüssigkeitsspiegel im Reaktionsgefäß etwa 1 cm unter dem des Ölbades liegt, um oberhalb der Lösung an der Glaswandung eine erwärmte Zone zu erzeugen, in der die Kristalle durch fortlaufendes Abdestillieren des Lösungsmittels auskristallisieren. Nach dem Abblasen des Acetonitrils mit einem starken Stickstoffstrom und Trocknen des niedergeschlagenen Produktes, lassen sich unter dem Mikroskop bis zu 1 mm große Einkristalle von Cl_3(bipy)-VNCl auslesen.

$Cl_3(C_{10}H_8N_2)VNCl$ (363.0)

Ber.	V	14.0	Cl	39.1	N	11.6	C	33.1	H 2.2
Gef.	V	13.9	Cl	39.1	N	11.4	C	33.0	H 2.3

4.4. Die Darstellung von $Cl_3(py)VNCl$

(py = Pyridin)

1.035 g (5mMol) Cl_3VNCl werden in 25 ml absolutem CCl_4 gelöst und mit einer Lösung von 400 mg (5mMol) frisch destilliertem und über KOH getrocknetem Pyridin in 20 ml CCl_4 langsam unter kräftigem Rühren und Eiskühlung versetzt.Dabei fällt $Cl_3(py)VNCl$ als hellroter mikrokristalliner Festkörper aus.Man filtriert unter Feuchtigkeitsausschluss,wäscht mehrmals mit CCl_4 und trocknet die sehr hydrolyseempfindliche Verbindung im Hochvakuum. Die Ausbeute ist quantitativ.

$Cl_3(C_5H_5N)VNCl$ (285.9)

Ber.	V 17.8	Cl 49.6	N 9.8	C 21.0	H 1.8
Gef.	V 17.6	Cl 49.3	N 9.9	C 21.0	H 2.1

4.5. Die Darstellung von $Cl_3(py)_2VNCl$

(py = Pyridin)

Versetzt man 1.035 g (5mMol) Cl_3VNCl in absolutiertem CH_2Cl_2 gelöst,bei 40°C mit 0.8 g (10mMol) frisch destilliertem und über KOH getrocknetem Pyridin,so entsteht die in CH_2Cl_2 mit braunroter Farbe gelöste Verbindung $Cl_3(py)_2VNCl$.Nach langsamem Abziehen des Lösungsmittels,Waschen des Rückstandes mit trockenem Hexan,Filtrieren unter Feuchtigkeitsausschluss und Trocknen im Hochvakuum erhält man $Cl_3(py)_2VNCl$ als braunrote,mikrokristalline und extrem luftempfindliche Substanz. Spuren von überschüssigem Pyridin reduzieren die Substanz zu türkisgrünen Vanadium(IV)-Verbindungen.

Selbst unter Schutzgas aufbewahrt,nimmt die Verbindung nach wenigen Tagen eine grünliche Farbe an,die ebenfalls auf eine Reduktion des Vanadiums zurückzuführen ist.Die Ausbeute ist quantitativ.

Würfelförmige,bis zu 1 mm große Einkristalle von $Cl_3(py)$ VNCl erhält man durch zweiwöchiges Tempern in einer Glasampulle unter Vakuum bei 140°C in einem Röhrenofen.

$Cl_3(C_{10}H_{10}N_2)VNCl$ (365.0)

Ber.	V 14.0	Cl 38.9	N 11.5	C 32.9	H 2.7
Gef.	V 13.9	Cl 39.0	N 11.5	C 33.0	H 3.0

Mol.-Gew. osmometrisch in CH_2Cl_2 371

4.6. Die Darstellung von $Cl_3(Ph_3P)VNCl$

(Ph = $-C_6H_5$)

1.1 g (5mMol) Triphenylphosphin werden in 30 ml abs. CCl_4 gelöst.Zu dieser Lösung gibt man 1.035 (5mMol) Cl_3VNCl ,in 20 ml CCl_4 gelöst,tropfenweise während zwei Stunden unter kräftigem Rühren und Eiskühlung zu und filtriert nach kurzem Aufkochen das entstandene rotbraune mikrokristalline $Cl_3(Ph_3P)VNCl$ unter Schtzgas ab, wäscht mit CCl_4 und trocknet die sehr luftempfindliche Verbindung im Hochvakuum.Die Ausbeute ist quantitativ.

Für Einkristalluntersuchungen geeignete Kristalle lassen sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan herstellen.

$Cl_3(C_6H_5)_3PVNCl$ (469.1)

Ber.	V 10.9	Cl 30.2	N 3.0	C 46.1	H 3.2
Gef.	V 10.9	Cl 29.9	N 2.9	C 46.4	H 3.4

Mol.-Gew. osmometrisch in CH_2Cl_2 468

4.7. Die Darstellung von $Cl_3(but_3P)VNCl$

(but = n-Butyl-)

1.01 g (5mMol) Tributylphosphin in 30 ml Benzol gelöst werden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 1.035 g Cl_3VNCl (5mMol) in 30 ml Benzol während 3 Stunden zugetropft.Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und löst den braunen klebrigen Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 auf. Nach zweimonatigem Stehen der Lösung im Kühlschrank kristallisiert $Cl_3(but_3P)VNCl$ in Form von dunkelbraunen kompakten an Luft sofort zerfließender Kristalle aus. Nach Abfiltrieren der Kristalle von der immer noch braunen Lösung in der Kälte (Fritte mit Kühlmantel), wäscht man mehrmals mit trockenem Hexan und und trocknet die Substanz mit einem kräftigen Stickstoffstrom von noch anhaftendem Lösungsmittel.Im Hochvakuum zerfließen die Kristalle nach wenigen Minuten zu einem klebrigen Brei.Die Ausbeute beträgt in Bezug auf eingesetztes Cl_3VNCl ca. 40%.

$Cl_3(C_4H_9)_3PVNCl$ (409.1)

Ber.	V 12.4	Cl 34.7	C 35.2	N 3.4	H 6.7
Gef.	V 12.9	Cl 34.7	C 34.9	N 3.7	H 6.8

Mol.-Gew. osmometrisch in CH_2Cl_2 413

5. Physikalisch-chemische Untersuchungen

5.1. IR-, ^{31}P-NMR- und Massenspektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren* diente ein BECKMANN IR 12 Gitterspektralphotometer. Die Substanzen mussten wegen ihrer extremen Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit unter Schutzgas zwischen die mit Nujol benetzten CsJ-Scheiben gebracht werden. Dazu wurde das in Abbildung skizzierte Glasgerät einschließlich der mit einem dünnen Nujolfilm benetzten CsJ-Fenster zunächst 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet und anschließend die Substanz bei starker Schutzgasspülung gleichmäßig auf die Fenster aufgetragen.

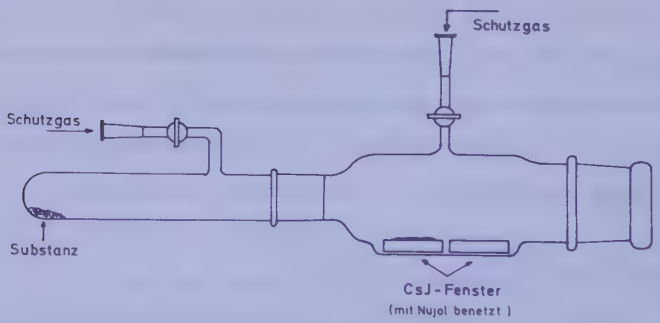


Abb. 23 Glasgerät zur Probenvorbereitung für die Aufnahme von IR-Spektren

Die ^{31}P-NMR-Spektren wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer der Firma BRUKER Modell HFX-90 bei der Frequenz von 36.431 MHz aufgenommen. Als externer Standard fand 85% H_3PO_4/D_2O Verwendung.

*Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Herrn G. FARAG

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit einem Spektrometer MS 9 AEI SCIENTIFIC APPARATUS. Die Molekularmassen der Verbindungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER bestimmt.

5.2. Dichtebestimmungen

Die Dichtebestimmungen wurden mit Hilfe eines geeichten Pyknometers bei 22°C durchgeführt. Als Bezugsflüssigkeit diente n-Oktan. Aus Differenzwägungen erhält man die Masse der Substanz m_s (g) und des n-Oktans $m_{oct.}$, aus denen sich mit Hilfe der Dichte des n-Octans dessen Volumen $V_{oct.}$ ergibt. Damit lässt sich das Volumen der Substanz V_s (cm^3) bestimmen, und für die experimentell bestimmte Dichte ergibt sich:

$$\rho_o = m_s/V_s \qquad (g/cm^3)$$

Die Röntgendichten errechnen sich nach der Formel:

$$\rho_x = \frac{Z \cdot MG}{V \cdot N_L} \qquad (g/cm^3)$$

Z = Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

MG = Molekulargewicht in g

V = Volumen der Elementarzelle in cm^3

N_L = LOSCHMIDT-Zahl

5.3. Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen wurden nach der Zylindermethode von GOUY[16] mit einem Präzissionsmagneten der Firma BRUKER gemessen. Hierzu wird die feinverriebene Substanz in getrocknete und geeichte Glasröhrchen mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm

unter Schutzgas abgefüllt und das Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen.Die Füllhöhe muß mindestens 14 cm betragen.Man hängt das Röhrchen zwischen die Polschuhe des Elektromagneten und mißt bei fünf verschiedenen Feldstärken zwischen 4000 und 10000 Oerstedt im Temperaturbereich von 113 bis 293 K.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt nach folgender Gleichung:

$$X_{mol} = \frac{2\ h \cdot MG}{m \cdot H'^{2}_{max}} \ (\Delta m - \Delta m_{Rö})$$

X_{mol} = Molsuszeptibilität (cm^3/Mol)

h = Füllhöhe (cm)

MG = Mol.Gewicht (g/Mol)

$H'^{2}_{max} = H^{2}_{max} \cdot 1000/981$ (g/cm^2)

H_{max} = Feldstärke in Oerstedt

Δm = Scheinbare Massendifferenz (mg)

m = Einwaage (g)

Die aus der Messung erhaltenen X_{mol}-Werte wurden für den zu erwartenden Diamagnetismus der Verbindung korrigiert, der durch Addition der Werte für die einzelnen Ionen nach SELWOOD[54] bzw. der Werte für die organischen Liganden aus Handbook of Chemistry and Physics E 114, Cleveland 1972 berechnet wird.Für die diamagnetische Korrektur wurden folgende Werte verwendet: ($\cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol

V^{5+} = -4	Sb^{5+} = -14
Cl^- = -26	C_5H_5N = -68
N^{3-} = -12	$C_{10}H_8N_2$ = -98
$P(C_6H_5)_3$ = -167	

Bei allen untersuchten Verbindungen erwiesen sich die

Suszeptibilitäten als feldstärkeunabhängig und wurden gemittelt.In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der magnetischen Messungen zusammengestellt.Außerdem sind in der Tabelle die nach der Formel

$$\mu_{eff} = 2.84\sqrt{X_{mol}T}$$

berechneten effektiven Momente in BOHR'schen Magnetonen angegeben.Abbildung 25 verdeutlicht die Abhängigkeit der Molsuszeptibilitäten der Verbindungen von der Temperatur.Zusätzlich sind in das Diagramm die Meßwerte von Cl_3VNCl[1)] und VCl_4[18)] miteingezeichnet.

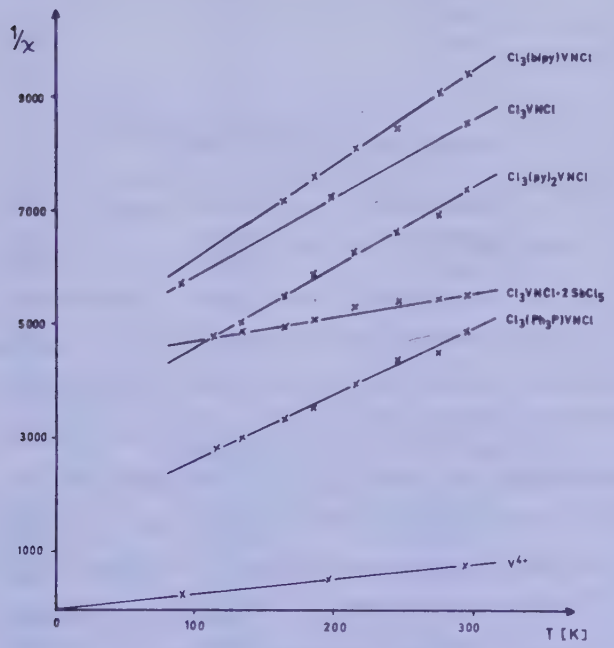


Abb. 25 1/X-T-Diadramm von $Cl_3(bipy)VNCl$, $Cl_3(py)_2VNCl$, $Cl_3(Ph_3P)VNCl$, $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$, Cl_3VNCl und VCl_4.

Tab. 14 Ergebnisse der magnetischen Messungen für die Komplexverbindungen $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$, $Cl_3(bipy)VNCl$, $Cl_3(py)_2VNCl$ und $Cl_3(Ph_3P)VNCl$.

$X_m \cdot 10^{-6}$ (cm³/Mol)	$1/X_{mol}$	u_{eff} (B.M.)	T (K)
Verbindung: $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$			
180	5556	0.66	293
182	5495	0.64	273
184	5435	0.62	243
187	5348	0.59	213
195	5128	0.53	183
203	4926	0.52	163
204	4902	0.47	133
214	4682	0.44	113
Verbindung: $Cl_3(bipy)VNCl$			
106	9420	0.55	293
110	9091	0.50	273
119	8403	0.48	243
123	8130	0.46	213
131	7615	0.43	183
140	7143	0.41	163
Verbindung: $Cl_3(py)_2VNCl$			
135	7407	0.56	293
145	6896	0.55	273
152	6579	0.54	243
158	6329	0.51	213
168	5952	0.49	183
197	5076	0.46	133
216	4620	0.45	113

Tab. 14 Fortsetzung

$X_m \cdot 10^{-6}$ (cm^3/Mol)	$1/X_{mol}$		u_{eff} (B.M.)	T (K)
Verbindung: $Cl_3(Ph_3P)VNCl$				
204	4902		0.69	293
220	4545		0.68	273
228	4386	0.67	0.67	243
249	4016		0.63	213
284	3521		0.64	183
301	3322		0.61	163
332	3012		0.60	133
344	2907		0.56	113

5.4. GUINIER-Röntgendiagramme

Zur Aufnahme der Pulverdiagramme diente eine GUINIER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS (CuK_α-Strahlung , Quarz-Monochromator). Dazu wurden die feinverriebenen Substanzen unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in dünne Glaskappilaren von 0.3 mm Durchmesser abgefüllt und unter trockenem Stickstoff abgeschmolzen.

In den Taballen 15 bis 20 sind die geschätzten Intensitäten I_o, die beobachteten Beugungswinkel 4Θ und die daraus berechneten Netzebenenabstände d_o der einzelnen Verbindungen aufgeführt. Zusätzlich sind in den Tabellen 15 und 16 die aus den verfeinerten Gitterkonstanten berechnete Werte d_c mit aufgenommen. Die zur Verfeinerung benutzten Beugungslinien sind mit + markiert.

Tab. 15 Indizierung und Netzebenenabstände für $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ im Bereich niederer Beugungswinkel einer GUINIER-Aufnahme. Den berechneten Netzebenenabständen liegen die Gitterkonstanten a = 12.837 Å, b = 6.286 Å, c = 24.761 Å und ß = 107.4° zugrunde.

h k l	I_o	4 Θ	d_o [Å]	d_c [Å]
1 0 2	5	23.67	7.470	7.462 +
2 0 $\bar{2}$	50	28.19	6.279	6.260 +
2 0 0	25	28.93	6.120	6.124 +
0 0 4	60	30.01	5.900	5.908 +
1 1 $\bar{1}$	5	31.50	5.622	5.618 +
1 1 $\bar{2}$	40	33.09	5.353	5.345 +
1 1 1	3	33.55	5.281	5.283 +
2 0 $\bar{4}$	100	34.89	5.079	5.078 +
2 1 $\bar{1}$	5	39.52	4.489	4.489 +
1 1 $\bar{4}$	8	40.62	4.369	4.370 +
3 0 $\bar{2}$	50	41.55	4.272	4.272 +
3 0 0	12	43.54	4.079	4.083 +
2 0 $\bar{6}$ / 1 1 $\bar{5}$	5	45.79	3.881	< 3.882 / 3.880
3 1 $\bar{1}$	25	50.68	3.512	3.516 +
3 1 $\bar{3}$	20	51.18	3.478	3.475 +
1 1 $\bar{6}$	5	51.62	3.449	3.449 +
0 1 6	15	53.56	3.326	3.329 +
2 1 $\bar{6}$	5	53.96	3.302	3.303 +
1 1 $\bar{7}$	8	57.89	3.082	3.082 +
2 1 $\bar{7}$ / 1 2 $\bar{2}$	20	59.47	3.002	< 3.004 / 3.002
3 0 4	5	60.15	2.969	2.969 +
3 1 3	15	62.03	2.881	2.885 +
4 1 $\bar{3}$	10	62.47	2.849	2.848 +

Tab. 15 Fortsetzung

h k l	I_o	4Θ	d_o [Å]	d_c [Å]
4 1 $\bar{1}$ >	8	63.34	2.823	< 2.823
2 2 $\bar{1}$ >				< 2.822
2 2 0	5	63.92	2.798	2.796 +
4 0 2	5	64.65	2.767	2.768 +
3 1 4	30	66.61	2.688	2.688 +
2 2 2	35	67.80	2.641	2.642 +
2 2 3	10	70.93	2.529	2.529 +
3 0 6 >	5	72.20	2.486	< 2.487
4 1 $\bar{7}$ >				< 2.486
5 0 0	10	73.39	2.447	2.450 +
0 1 $\bar{9}$	5	74.36	2.416	2.418 +
3 2 $\bar{7}$	4	81.71	2.207	2.207 +
0 2 8	6	83.89	2.152	2.152 +
4 1 5	8	84.38	2.140	2.141 +
5 0 4	5	87.96	2.057	2.056 +
2 2 7	10	89.57	2.022	2.022 +
2 3 0	4	91.43	1.983	1.983 +

Tab. 16 Indizierung und Netzebenenabstände für Cl_3(bipy)VNCl im Bereich niederer Beugungswinkel einer GUINIER-Aufnahme. Den berechneten Werten d_c liegen die Gitterkonstanten a = 8.044 Å, b = 16.015 Å, c = 14.375 Å und β = 131.46° zugrunde.

h k l	I_o	4Θ	d_o [Å]	d_c [Å]
0 1 1	5	19.79	8.932	8.942 +
0 2 0	70	22.02	8.029	8.009 +
1 1 1	15	24.75	7.146	7.136 +
1 0 $\bar{2}$	18	25.86	6.840	6.846 +

Tab. 16 Fortsetzung

h k l	I_o	4 Θ	d_o [Å]	d_c [Å]
0 2 1	100	27.48	6.439	6.430 +
1 0 0	65	29.32	6.038	6.033 +
1 2 $\bar{1}$	25	31.36	5.646	5.648 +
0 0 2	20	32.93	5.380	5.382 +
1 2 $\bar{2}$	10	34.03	5.206	5.213 +
0 1 2	4	34.66	5.112	5.115 +
1 2 0	12	36.82	4.815	4.816 +
1 3 $\bar{2}$	15	42.11	4.216	4.215 +
1 2 $\bar{3}$	18	43.88	4.094	4.094 +
1 1 1	5	43.62	4.066	4.068 +
0 4 0	20	44.35	4.005	4.004 +
2 1 $\bar{3}$	50	46.74	3.803	3.803 +
1 4 $\bar{1}$	40	49.67	3.582	3.580 +
0 1 3	15	50.87	3.499	3.497 +
1 4 $\bar{2}$ 1 0 $\bar{4}$	60	51.57	3.452	3.450 3.455
1 1 $\bar{4}$	10	52.72	3.378	3.377 +
1 3 1	8	53.96	3.302	3.304 +
0 2 3	5	54.34	3.279	3.277 +
2 0 0	4	59.15	3.018	3.019 +
2 3 $\bar{1}$ 1 5 $\bar{1}$	50	60.08	2.972	2.975 2.972
1 5 $\bar{2}$	10	61.57	2.902	2.903 +
2 4 $\bar{2}$ 2 1 $\bar{5}$	4	63.31	2.824	2.824 2.824
1 3 2	13	66.30	2.700	2.700 +
3 0 $\bar{4}$	18	67.20	2.665	2.665 +
2 3 0	15	68.31	2.623	2.620 +
3 2 $\bar{3}$	5	71.10	2.523	2.526 +
1 6 0	3	73.58	2.441	2.441 +
2 0 $\bar{6}$	15	75.30	2.387	2.386 +

Tab. 17 GUINIER-Aufnahme von $Cl_3(py)VNCl$

I_o[%]	4Θ	d_o [Å]	I_o[%]	4Θ	d_o[Å]
50	21.13	8.366	20	67.38	2.658
100	24.09	7.341	10	69.32	2.586
8	28.23	6.269	10	69.82	2.568
20	29.99	5.903	15	72.02	2.492
16	36.03	4.920	9	73.02	2.459
7	40.73	4.357	10	75.18	2.389
5	42.69	4.160	15	76.92	2.339
12	43.19	4.112	10	78.92	2.282
14	43.49	4.084	5	80.12	2.249
4	44.33	4.007	5	82.72	2.181
10	46.73	3.804	10	83.58	2.160
8	47.49	3.744	5	84.18	2.145
4	48.43	3.673	5	85.68	2.109
10	48.99	3.631	5	87.32	2.071
5	51.38	3.464	10	88.52	2.045
40	52.28	3.406	5	89.18	2.030
20	55.58	3.207	10	90.32	2.006
15	57.98	3.007	5	91.92	1.973
13	58.42	3.055	5	93.68	1.938
10	58.72	3.039	5	97.18	1.872
10	59.38	3.006	5	100.97	1.806
8	60.92	2.932	10	102.01	1.789
15	61.42	2.909	5	103.11	1.771
15	61.72	2.895	5	106.11	1.725
5	63.38	2.821	10	108.01	1.696
8	63.92	2.798	5	109.21	1.679
10	65.28	2.741			

Tab. 18 GUINIER-Aufnahme von $Cl_3(py)_2VNCl$

I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]	I_o[%]	4 Θ	d_o[Å]
70	27.22	6.501	10	66.80	2.680
5	27.58	6.417	5	68.33	2.622
15	27.81	6.363	15	68.63	2.611
80	29.06	6.001	5	72.79	2.467
75	33.92	5.224	10	75.03	2.395
5	42.97	4.132	5	75.92	2.368
10	44.75	3.970	10	87.41	2.069
100	47.19	3.767	5	88.44	2.046
5	47.78	3.721	5	89.92	2.014
10	49.31	3.608	2	90.92	1.994
10	49.57	3.589	5	95.47	1.904
5	51.05	3.487	10	96.17	1.891
15	52.58	3.387	5	97.22	1.871
50	54.36	3.278	5	97.65	1.864
60	55.15	3.232	2	98.90	1.842
5	58.23	3.065	5	100.19	1.819
10	64.27	2.783	5	104.45	1.750
5	65.26	2.742			

Tab. 19 GUINIER-Aufnahme von $Cl_3(Bu_3P)VNCl$

I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]	I_o[%]	4 Θ	d_o[Å]
30	15.04	11.749	50	33.30	5.319
100	16.49	10.716	5	38.32	4.629
5	21.96	8.051	5	39.77	4.461
5	27.47	6.441	10	41.66	4.261
80	29.82	5.937	10	43.79	4.056
15	31.01	5.709	5	44.74	3.970

Tab. 19 Fortsetzung

I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]	I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]
2	46.93	3.788	2	67.83	2.641
5	48.07	3.699	5	70.85	2.532
5	49.46	3.597	10	72.90	2.463
10	50.16	3.548	10	74.29	2.418
10	51.09	3.484	5	76.72	2.344
5	52.50	3.392	5	78.61	2.290
10	53.09	3.355	5	80.76	2.232
2	54.83	3.250	2	82.49	2.187
5	55.53	3.210	5	84.68	2.133
5	58.87	3.032	10	86.83	2.083
10	60.26	2.963	2	89.85	2.016
10	61.96	2.884	5	93.24	1.947
5	65.04	2.751			

Tab. 20 GUINIER-Aufnahme von $Cl_3(Ph_3P)VNCl$

I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]	I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]
50	21.14	8.361	20	48.71	3.579
100	24.52	7.214	5	50.37	3.533
5	29.49	6.002	10	51.21	3.476
50	32.55	5.442	15	52.78	3.374
30	35.06	5.055	10	54.19	3.288
5	36.76	4.823	10	54.93	3.245
10	42.58	4.169	15	55.63	3.205
15	43.75	4.060	8	57.70	3.092
50	45.45	3.909	20	59.24	3.013
10	46.06	3.859	10	59.81	2.985
5	47.60	3.735	5	61.11	2.923
15	49.31	3.608	8	62.62	2.855

Tab. 20 Fortsetzung

I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]	I_o[%]	4 Θ	d_o [Å]
5	63.52	2.815	15	83.73	2.156
15	66.27	2.701	5	84.64	2.134
10	66.73	2.683	10	85.64	2.110
10	67.68	2.647	5	87.55	2.066
5	68.74	2.607	10	88.65	2.042
10	70.55	2.542	10	90.52	2.002
15	71.89	2.496	3	91.36	1.984
25	74.82	2.402	10	93.83	1.935
10	75.50	2.381	5	97.08	1.874
10	76.01	2.367	10	98.35	1.851
5	78.52	2.293	5	102.20	1.786
8	79.92	2.254	5	106.26	1.722
5	80.52	2.238	5	108.33	1.692
10	81.53	2.212			

6. F_o-F_c-Tabellen von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ und $Cl_3(bipy)VNCl$

In Tabelle 21 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o des $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ den berechneten Werten F_c gegenübergestellt. Tabelle 22 ent- die F_o-F_c-Liste des $Cl_3(bipy)VNCl$. Den einzelnen Berech- nungen liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 2 und 3 für das $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ bzw. aus den Tabellen 7 und 8 für das $Cl_3(bipy)VNCl$ sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN[24] zugrunde.

Tab.21 Vergleich der experimentell bestimmten Strukturfaktoren F_o mit den berechneten Strukturfaktoren F_c von $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	0	0	379	-372	3	2	1	238	-231	-6	2	2	37	-36
3	0	0	202	193	4	2	1	81	81	-5	2	2	134	-136
5	0	0	376	-361	5	2	1	99	101	-4	2	2	58	56
7	0	0	368	367	6	2	1	146	-144	-3	2	2	100	95
8	0	0	161	-161	8	2	1	73	74	-2	2	2	43	44
9	0	0	93	-94	-7	3	1	26	27	-1	2	2	59	60
2	1	0	80	78	-6	3	1	90	87	0	2	2	36	36
3	1	0	65	62	-3	3	1	72	69	1	2	2	189	190
5	1	0	41	41	-2	3	1	32	33	2	2	2	362	-360
6	1	0	19	21	-1	3	1	15	-16	3	2	2	43	-40
7	1	0	258	250	0	3	1	36	36	5	2	2	36	-33
8	1	0	53	-51	1	3	1	104	104	6	2	2	38	36
0	2	0	71	-65	2	3	1	33	-35	-7	3	2	76	-80
1	2	0	82	-76	3	3	1	72	-71	-6	3	2	55	-54
2	2	0	66	-69	5	3	1	57	-55	-4	3	2	234	-237
3	2	0	125	120	6	3	1	37	37	-3	3	2	227	223
4	2	0	34	33	-4	4	1	131	-124	-2	3	2	75	75
5	2	0	155	-147	-2	4	1	103	103	-1	3	2	173	-174
6	2	0	85	84	-1	4	1	136	-140	0	3	2	155	157
7	2	0	100	95	0	4	1	87	84	1	3	2	161	170
3	3	0	19	6	1	4	1	130	129	2	3	2	227	-226
5	3	0	35	-35	2	4	1	64	64	3	3	2	96	-97
6	3	0	85	-86	3	4	1	91	-82	4	3	2	218	220
7	3	0	39	-42	4	4	1	22	-19	5	3	2	82	-82
0	4	0	78	-77	-9	0	2	38	39	6	3	2	130	-128
1	4	0	13	-6	-8	0	2	105	111	-4	4	2	26	22
2	4	0	102	97	-7	0	2	46	45	-3	4	2	20	16
3	4	0	118	-110	-6	0	2	52	-52	-2	4	2	101	-98
4	4	0	40	-39	-5	0	2	35	31	-1	4	2	16	-15
-9	1	1	94	-99	-4	0	2	16	-17	1	4	2	208	-216
-8	1	1	117	118	-3	0	2	41	40	2	4	2	157	154
-7	1	1	237	230	-2	0	2	103	96	3	4	2	198	192
-6	1	1	318	-313	2	0	2	102	-97	-9	1	3	24	-25
-5	1	1	144	-139	3	0	2	46	-43	-8	1	3	134	-132
-4	1	1	111	109	4	0	2	28	27	-7	1	3	75	78
-3	1	1	31	-28	5	0	2	33	29	-6	1	3	17	-14
-2	1	1	178	-175	6	0	2	32	32	-5	1	3	391	-379
-1	1	1	263	266	7	0	2	60	59	-4	1	3	213	207
0	1	1	209	221	8	0	2	93	-94	-3	1	3	242	240
1	1	1	254	-260	-9	1	2	41	43	-2	1	3	166	-165
2	1	1	81	-81	-8	1	2	162	-162	-1	1	3	100	-104
3	1	1	114	111	-6	1	2	289	285	0	1	3	149	164
4	1	1	128	-126	-5	1	2	94	-91	1	1	3	134	-140
5	1	1	99	-94	-4	1	2	89	-86	2	1	3	227	-226
6	1	1	213	208	-3	1	2	121	117	3	1	3	157	158
-8	2	1	30	31	-1	1	2	187	-190	4	1	3	139	139
-7	2	1	105	-105	0	1	2	96	99	5	1	3	103	-100
-6	2	1	152	155	1	1	2	155	160	6	1	3	58	57
-5	2	1	119	118	2	1	2	177	-181	7	1	3	162	162
-4	2	1	217	-210	4	1	2	167	167	8	1	3	163	-162
-2	2	1	131	124	5	1	2	61	-62	-8	2	3	76	-79
-1	2	1	79	-77	6	1	2	109	-108	-7	2	3	110	109
0	2	1	45	-42	7	1	2	149	142	-6	2	3	37	-36
1	2	1	70	-67	8	1	2	54	58	-5	2	3	294	-293
2	2	1	59	-58	-7	2	2	43	-47	-4	2	3	47	47

Fortsetzung von Tab. 21

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-3	2	3	160	158	-6	2	4	117	-116	-3	3	5	74	-73
-2	2	3	119	-116	-5	2	4	82	-78	-2	3	5	181	-187
-1	2	3	16	-13	-4	2	4	185	183	-1	3	5	73	-74
0	2	3	130	132	-2	2	4	140	-139	0	3	5	55	59
1	2	3	145	-145	-1	2	4	40	35	1	3	5	13	-14
2	2	3	430	-430	1	2	4	182	-185	3	3	5	89	95
3	2	3	181	174	2	2	4	75	76	4	3	5	65	-63
4	2	3	131	127	3	2	4	375	377	5	3	5	105	-104
5	2	3	151	-148	4	2	4	26	23	-3	4	5	256	249
6	2	3	103	102	5	2	4	130	-130	-2	4	5	50	51
7	2	3	140	139	7	2	4	40	-42	-1	4	5	181	-186
-7	3	3	23	23	-7	3	4	10	-8	2	4	5	86	-86
-6	3	3	18	14	-6	3	4	21	24	3	4	5	74	-77
-5	3	3	67	68	0	3	4	37	-36	-9	0	6	116	-118
-4	3	3	90	91	1	3	4	35	-36	-8	0	6	46	-46
-3	3	3	71	-69	3	3	4	28	-26	-7	0	6	40	41
-2	3	3	21	20	4	3	4	86	86	-6	0	6	47	46
-1	3	3	46	50	5	3	4	84	82	-5	0	6	55	-53
0	3	3	34	31	-4	4	4	108	-103	-4	0	6	60	-59
1	3	3	102	-104	-2	4	4	140	139	-3	0	6	39	-38
2	3	3	63	-59	-1	4	4	91	-87	-2	0	6	99	-98
4	3	3	55	-54	0	4	4	61	-60	-1	0	6	41	-39
-5	4	3	83	-78	1	4	4	105	108	0	0	6	86	89
-3	4	3	102	100	2	4	4	61	59	1	0	6	73	76
-2	4	3	47	-47	3	4	4	137	-151	3	0	6	78	78
-1	4	3	94	-95	-9	1	5	152	-156	5	0	6	80	-77
0	4	3	172	167	-8	1	5	101	100	6	0	6	48	-48
1	4	3	96	98	-7	1	5	17	-16	-9	1	6	43	47
2	4	3	181	-182	-6	1	5	134	-132	-8	1	6	128	-129
3	4	3	94	94	-5	1	5	94	93	-7	1	6	94	92
4	4	3	49	45	-4	1	5	89	86	-6	1	6	96	95
-9	0	4	203	-207	-3	1	5	63	60	-5	1	6	57	-58
-7	0	4	261	250	-2	1	5	107	-107	-3	1	6	32	-30
-6	0	4	212	-206	-1	1	5	145	150	-2	1	6	118	-121
-5	0	4	89	-83	0	1	5	68	-73	-1	1	6	131	-141
-4	0	4	372	349	1	1	5	103	-110	0	1	6	169	164
-3	0	4	65	64	2	1	5	141	146	2	1	6	91	-91
-2	0	4	433	-425	3	1	5	99	98	3	1	6	147	152
-1	0	4	149	142	4	1	5	64	-63	4	1	6	38	34
0	0	4	136	139	5	1	5	36	35	5	1	6	121	-118
1	0	4	433	-447	6	1	5	73	73	6	1	6	71	-73
3	0	4	286	-272	7	1	5	128	-131	7	1	6	34	34
4	0	4	78	-75	-8	2	5	171	-172	-8	2	6	99	98
5	0	4	35	-34	-7	2	5	117	-119	-7	2	6	54	51
6	0	4	261	257	-6	2	5	81	81	-4	2	6	87	85
7	0	4	50	52	-5	2	5	25	-27	-3	2	6	45	-45
8	0	4	224	-226	-4	2	5	72	-72	-2	2	6	72	-72
-7	1	4	74	-77	-3	2	5	140	138	0	2	6	29	31
-6	1	4	177	-174	-2	2	5	50	50	1	2	6	21	-21
-5	1	4	32	-30	-1	2	5	163	-170	3	2	6	104	99
-4	1	4	515	504	0	2	5	11	12	4	2	6	192	-191
-3	1	4	42	45	1	2	5	160	163	5	2	6	118	119
-2	1	4	72	72	2	2	5	180	-180	6	2	6	76	74
-1	1	4	49	51	3	2	5	79	-76	-7	3	6	131	130
0	1	4	23	-25	4	2	5	384	396	-6	3	6	145	144
1	1	4	36	-38	5	2	5	52	54	-5	3	6	158	-165
2	1	4	30	-27	6	2	5	140	-141	-4	3	6	159	160
3	1	4	52	50	7	2	5	58	57	-3	3	6	539	550
4	1	4	54	-51	-7	3	5	91	93	-2	3	6	379	-402
-6	2	4	37	-39	-6	3	5	22	22	-1	3	6	192	-203
-7	2	4	68	74	-5	3	5	29	25	0	3	6	188	196

Fortsetzung von Tab.21

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	3	6	66	-69	3	0	8	63	62	-2	2	9	160	-164
2	3	6	239	-252	4	0	8	218	-213	-1	2	9	152	-155
3	3	6	177	182	5	0	8	23	20	0	2	9	272	277
4	3	6	226	229	6	0	8	518	517	1	2	9	84	85
5	3	6	232	-232	-9	1	8	31	29	2	2	9	218	-222
-4	4	6	79	77	-8	1	8	30	-29	3	2	9	33	32
-3	4	6	60	-59	-7	1	8	49	48	4	2	9	75	75
-2	4	6	55	-55	-5	1	8	80	79	5	2	9	186	-186
-1	4	6	107	108	-2	1	8	19	19	-6	3	9	93	-92
2	4	6	73	74	-1	1	8	477	-525	-5	3	9	28	-26
-9	1	7	75	-76	0	1	8	56	-62	-4	3	9	11	17
-8	1	7	54	55	1	1	8	77	77	-3	3	9	19	17
-7	1	7	212	210	2	1	8	28	26	-2	3	9	43	-42
-6	1	7	109	-112	4	1	8	33	32	-1	3	9	135	143
-5	1	7	134	-136	5	1	8	48	48	0	3	9	98	106
-4	1	7	189	186	6	1	8	113	-115	4	3	9	51	-50
-1	1	7	47	49	-8	2	8	194	199	-3	4	9	52	53
0	1	7	151	165	-7	2	8	88	87	-2	4	9	115	-116
1	1	7	90	-99	-6	2	8	99	-102	0	4	9	107	108
3	1	7	147	152	-5	2	8	27	27	-9	0	10	125	-128
4	1	7	115	-114	-4	2	8	97	96	-8	0	10	28	-30
5	1	7	150	-150	-3	2	8	77	-76	-7	0	10	60	60
6	1	7	118	114	-1	2	8	194	203	-6	0	10	73	70
-8	2	7	62	62	1	2	8	154	-154	-5	0	10	59	57
-7	2	7	180	180	2	2	8	40	42	-4	0	10	57	55
-6	2	7	71	-69	4	2	8	116	-119	-3	0	10	56	55
-5	2	7	44	-44	-5	3	8	22	20	-1	0	10	33	-32
-4	2	7	189	184	-4	3	8	60	-62	1	0	10	101	-103
-3	2	7	9	-11	-3	3	8	107	-108	3	0	10	56	54
-2	2	7	157	-156	-2	3	8	42	-43	5	0	10	27	25
-1	2	7	62	63	0	3	8	80	84	-9	1	10	133	-135
0	2	7	117	117	1	3	8	87	92	-8	1	10	63	-62
1	2	7	123	-120	3	3	8	18	-20	-7	1	10	116	118
2	2	7	34	34	-3	4	8	85	86	-6	1	10	137	-139
3	2	7	228	227	-2	4	8	13	16	-5	1	10	116	-116
4	2	7	43	-43	-1	4	8	96	-96	-4	1	10	134	132
5	2	7	25	25	0	4	8	61	61	-2	1	10	183	-188
-5	3	7	91	90	1	4	8	66	64	-1	1	10	95	99
-4	3	7	52	-48	-9	1	9	32	34	0	1	10	284	278
-3	3	7	171	-175	-8	1	9	129	130	1	1	10	124	-128
-2	3	7	64	-62	-7	1	9	92	-92	2	1	10	45	-49
-1	3	7	46	45	-6	1	9	108	-107	3	1	10	76	75
0	3	7	54	57	-5	1	9	92	91	4	1	10	65	-67
2	3	7	54	58	-4	1	9	43	43	5	1	10	105	-105
3	3	7	63	-65	-3	1	9	108	-105	-7	2	10	250	-261
4	3	7	39	-38	-2	1	9	112	114	-6	2	10	16	-10
5	3	7	66	68	-1	1	9	185	195	-5	2	10	49	-50
-4	4	7	193	193	0	1	9	320	-345	-4	2	10	61	61
-3	4	7	19	14	1	1	9	80	-85	-2	2	10	84	83
-2	4	7	244	-247	2	1	9	87	89	-1	2	10	19	22
0	4	7	98	98	3	1	9	93	-94	0	2	10	96	-97
1	4	7	64	-64	4	1	9	93	-94	1	2	10	49	-50
-8	0	8	50	-51	5	1	9	159	157	4	2	10	16	-14
-6	0	8	369	-352	6	1	9	62	62	5	2	10	62	59
-4	0	8	160	155	-8	2	9	137	-140	-6	3	10	93	-90
-3	0	8	201	-191	-7	2	9	269	271	-5	3	10	236	-239
-2	0	8	79	-76	-6	2	9	134	137	-4	3	10	172	168
-1	0	8	327	320	-5	2	9	162	-164	-2	3	10	224	-240
1	0	8	155	-152	-4	2	9	19	-16	-1	3	10	104	110
2	0	8	199	201	-3	2	9	197	193	0	3	10	26	-23
										3	3	10	159	163

Fortsetzung von Tab. 21

h	k	l	F_o	F_c
-7	1	11	19	16
-6	1	11	198	-198
-5	1	11	66	67
-4	1	11	175	177
-3	1	11	89	-87
-2	1	11	89	-89
-1	1	11	66	65
0	1	11	82	-85
1	1	11	317	-336
2	1	11	193	197
3	1	11	170	172
4	1	11	133	-132
5	1	11	19	33
-7	2	11	45	48
-6	2	11	29	-29
-5	2	11	52	-53
-4	2	11	49	49
-3	2	11	69	-72
-2	2	11	17	-16
-1	2	11	162	164
1	2	11	134	-134
2	2	11	45	44
3	2	11	22	-21
4	2	11	102	-104
-6	3	11	65	64
-5	3	11	69	69
0	3	11	29	32
1	3	11	60	62
-8	0	12	150	153
-7	0	12	230	-232
-6	0	12	213	-211
-5	0	12	686	686
-4	0	12	46	43
-3	0	12	268	-262
-2	0	12	126	122
-1	0	12	155	152
0	0	12	334	-326
1	0	12	45	-44
2	0	12	391	386
3	0	12	94	-93
4	0	12	244	-239
5	0	12	142	136
-8	1	12	55	-55
-5	1	12	27	-26
-4	1	12	35	-34
-3	1	12	102	101
-1	1	12	45	-43
0	1	12	20	18
2	1	12	269	266
3	1	12	31	27
-7	2	12	44	44
-3	2	12	155	-157
-1	2	12	29	28
0	2	12	129	-128
2	2	12	101	101
3	2	12	33	35
-5	3	12	34	-32
-4	3	12	40	38
-3	3	12	90	90
0	3	12	77	77
1	3	12	25	-24
-7	1	13	137	-143
-6	1	13	119	122
-5	1	13	160	159
-4	1	13	147	-148
-3	1	13	118	-117
-2	1	13	115	119
-1	1	13	61	-60
0	1	13	98	-102
1	1	13	183	186
2	1	13	75	77
-7	2	13	165	168
-6	2	13	39	-37
-5	2	13	112	-111
-3	2	13	44	43
-2	2	13	178	-175
-1	2	13	15	11
0	2	13	99	100
1	2	13	73	-72
3	2	13	93	94
-4	3	13	85	84
-2	3	13	59	-58
-8	0	14	30	31
-7	0	14	113	114
-6	0	14	128	126
-5	0	14	30	-32
-4	0	14	134	-128
-3	0	14	181	-177
-2	0	14	102	-102
-1	0	14	99	97
0	0	14	82	81
2	0	14	97	97
-7	1	14	70	71
-6	1	14	96	-96
-5	1	14	55	57
-4	1	14	135	138
-3	1	14	71	-68
-2	1	14	76	-77
-1	1	14	79	80
1	1	14	72	-72
2	1	14	58	56
-6	2	14	47	-44
-4	2	14	202	204
-3	2	14	129	-132
-2	2	14	30	29
-1	2	14	38	36
0	2	14	17	-22
1	2	14	36	-38
2	2	14	46	45
-3	3	14	115	-118
-2	3	14	82	-79
-1	3	14	137	141
-7	1	15	45	-46
-6	1	15	104	-104
-5	1	15	151	148
-4	1	15	34	-34
-3	1	15	177	-181
-2	1	15	111	110
-1	1	15	197	201
0	1	15	112	-112
1	1	15	27	-25
2	1	15	188	189
-6	2	15	18	-17
-5	2	15	52	51
-4	2	15	41	-39
-3	2	15	244	-242
-2	2	15	100	101
-1	2	15	119	113
0	2	15	107	-104
1	2	15	17	13
-7	0	16	269	-265
-6	0	16	79	81
-5	0	16	173	173
-4	0	16	138	-139
-3	0	16	13	-14
-2	0	16	53	-50
0	0	16	160	-158
1	0	16	114	111
2	0	16	49	46
-6	1	16	50	50
-4	1	16	53	-50
0	1	16	44	-45
-4	2	16	156	-158
-3	2	16	43	-46
-2	2	16	244	237
-1	2	16	71	66
-4	1	17	53	-49
-3	1	17	40	40
-2	1	17	76	73
-1	1	17	42	-38
0	1	17	16	-16
-4	0	18	27	25
-3	0	18	114	-114
-1	0	18	123	120
-2	0	18	60	59

Tab.22 Vergleich der experimentell bestimmten Strukturfaktoren F_o mit den berechneten Strukturfaktoren F_c von $Cl_3(bipy)VNCl$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	0	0	185	182	-6	1	1	21	19	1	6	1	35	37
2	0	0	87	85	-5	1	1	13	-12	5	6	1	16	-17
3	0	0	40	41	-4	1	1	16	17	-6	7	1	13	8
4	0	0	54	-54	-3	1	1	63	63	-5	7	1	43	43
5	0	0	44	-44	-2	1	1	62	61	-4	7	1	5	-1
6	0	0	11	-6	1	1	1	63	-60	-3	7	1	6	-5
2	1	0	119	116	2	1	1	59	-56	-1	7	1	71	-70
4	1	0	8	-8	3	1	1	46	-48	0	7	1	20	-20
6	1	0	43	-41	4	1	1	12	-13	2	7	1	9	-13
1	2	0	66	-69	5	1	1	12	16	3	7	1	12	8
2	2	0	42	-40	-6	2	1	11	3	4	7	1	9	-4
3	2	0	36	-37	-5	2	1	20	-23	-6	8	1	10	5
4	2	0	15	11	-4	2	1	46	-48	-4	8	1	13	-14
5	2	0	18	-20	-3	2	1	105	-104	-2	8	1	105	-107
1	3	0	18	-17	-2	2	1	104	-101	-1	8	1	128	-130
2	3	0	91	-91	-1	2	1	99	-98	0	8	1	66	-67
3	3	0	21	-21	0	2	1	147	-148	1	8	1	88	-89
4	3	0	11	-14	1	2	1	33	33	4	8	1	22	26
6	3	0	13	11	2	2	1	32	-31	5	8	1	15	14
0	4	0	96	-97	3	2	1	25	-26	-4	9	1	16	12
1	4	0	50	-48	4	2	1	27	-28	-3	9	1	7	1
2	4	0	19	-19	6	2	1	15	-17	-1	9	1	21	-22
3	4	0	35	-35	-6	3	1	32	-28	0	9	1	46	-47
4	4	0	51	-54	-5	3	1	7	-1	1	9	1	18	-19
1	5	0	32	-33	-2	3	1	34	-34	3	9	1	13	-14
3	5	0	19	-19	-1	3	1	17	-16	4	9	1	46	46
5	5	0	34	33	0	3	1	25	23	-5	10	1	25	26
6	5	0	18	8	1	3	1	71	-70	-4	10	1	43	42
0	6	0	93	96	2	3	1	18	-16	-2	10	1	68	69
1	6	0	134	133	3	3	1	66	66	-1	10	1	31	31
2	6	0	55	55	5	3	1	22	22	0	10	1	6	6
3	6	0	21	20	6	3	1	24	23	1	10	1	33	35
1	7	0	41	-41	-5	4	1	51	54	4	10	1	27	23
2	7	0	18	20	-4	4	1	77	79	-4	11	1	23	-20
3	7	0	8	0	-3	4	1	131	131	-3	11	1	11	-15
0	8	0	60	-62	-2	4	1	74	74	0	11	1	32	33
2	8	0	38	-39	-1	4	1	145	148	1	11	1	31	29
1	9	0	57	-59	0	4	1	38	-38	2	11	1	6	4
2	9	0	79	-80	1	4	1	62	-61	4	11	1	13	-10
3	9	0	43	-42	2	4	1	41	41	-4	12	1	11	4
4	9	0	23	-24	3	4	1	26	25	-3	12	1	11	-5
0	10	0	23	25	5	4	1	55	54	-1	12	1	22	-20
3	10	0	20	-20	6	4	1	13	5	0	12	1	18	-17
4	10	0	28	-27	-6	5	1	24	-26	2	12	1	11	14
2	11	0	13	12	-5	5	1	34	-35	3	12	1	10	7
4	11	0	26	25	-3	5	1	32	33	0	13	1	12	-13
5	11	0	19	20	-2	5	1	61	59	2	13	1	6	8
2	12	0	22	20	-1	5	1	218	221	4	13	1	9	-6
3	12	0	24	25	0	5	1	26	27	-4	14	1	6	4
4	12	0	35	39	2	5	1	24	-24	-1	14	1	41	-40
2	13	0	30	-31	3	5	1	63	-63	0	14	1	34	-33
0	14	0	24	-22	4	5	1	22	-22	1	14	1	34	-32
1	14	0	37	-36	-6	6	1	16	-15	2	14	1	12	-16
2	14	0	15	-15	-3	6	1	47	-48	-1	15	1	12	6
1	15	0	20	-21	-2	6	1	33	-34	-1	16	1	23	17
3	15	0	22	-16	-1	6	1	22	20	0	16	1	23	24
1	16	0	12	-8	0	6	1	31	-32					

Fortsetzung von Tab. 22

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	16	1	18	18	-3	5	2	27	26	-2	13	2	56	-57
-2	17	1	15	-18	-2	5	2	12	-11	0	13	2	14	-9
-1	17	1	15	-14	-1	5	2	11	-10	1	13	2	36	34
0	17	1	16	16	0	5	2	37	36	2	13	2	29	31
-7	0	2	18	-22	1	5	2	11	-17	3	13	2	32	32
-6	0	2	46	-46	2	5	2	12	-12	-4	14	2	13	16
-5	0	2	15	-17	3	5	2	24	-23	-3	14	2	15	13
-3	0	2	83	-82	5	5	2	13	-12	3	14	2	24	23
-2	0	2	38	-35	-6	6	2	20	-21	-3	15	2	17	15
0	0	2	119	-114	-5	6	2	38	-36	0	15	2	21	21
1	0	2	67	-64	-4	6	2	38	-39	-3	16	2	16	14
2	0	2	44	-46	-3	6	2	70	-69	-1	16	2	29	26
3	0	2	16	18	-2	6	2	96	-98	0	16	2	25	22
4	0	2	25	-24	-1	6	2	56	-56	-7	1	3	11	11
-7	1	2	22	-24	0	6	2	38	-37	-6	1	3	11	11
-6	1	2	28	-30	1	6	2	46	-46	-5	1	3	21	-21
-5	1	2	7	-5	2	6	2	22	-22	-4	1	3	40	-42
-4	1	2	56	-58	3	6	2	17	-19	-3	1	3	79	-77
-2	1	2	16	-19	-4	7	2	33	-33	-2	1	3	93	-90
0	1	2	23	22	-3	7	2	52	-52	0	1	3	57	56
1	1	2	21	-17	-2	7	2	33	-33	1	1	3	26	25
2	1	2	34	43	-1	7	2	35	-35	2	1	3	61	62
3	1	2	41	39	1	7	2	42	43	3	1	3	17	19
4	1	2	9	-13	2	7	2	44	43	-7	2	3	27	27
5	1	2	26	25	4	7	2	23	19	-6	2	3	33	35
-7	2	2	7	4	-6	8	2	21	16	-5	2	3	22	22
-6	2	2	43	42	-5	8	2	21	18	-4	2	3	91	90
-5	2	2	25	25	-4	8	2	21	25	-3	2	3	60	59
-4	2	2	35	37	-2	8	2	62	63	-1	2	3	76	75
-3	2	2	77	75	0	8	2	11	11	0	2	3	24	25
-2	2	2	50	-49	1	8	2	15	17	2	2	3	14	17
-1	2	2	61	60	2	8	2	32	31	4	2	3	29	31
0	2	2	9	-8	4	8	2	16	16	-7	3	3	29	29
2	2	2	65	67	-6	9	2	5	8	-5	3	3	26	23
3	2	2	12	15	-5	9	2	7	7	-4	3	3	47	48
5	2	2	27	25	-3	9	2	29	-28	-3	3	3	11	-5
-7	3	2	11	12	-2	9	2	5	2	-2	3	3	17	14
-4	3	2	27	26	0	9	2	11	-6	-1	3	3	22	18
-3	3	2	84	-83	1	9	2	41	43	0	3	3	38	-41
-2	3	2	72	-69	2	9	2	25	28	2	3	3	21	-20
-1	3	2	58	60	-5	10	2	17	17	5	3	3	20	-21
0	3	2	78	-76	-4	10	2	23	22	-7	4	3	21	-22
1	3	2	58	55	-3	10	2	13	12	-6	4	3	50	-51
2	3	2	65	62	-2	10	2	74	75	-5	4	3	48	-49
3	3	2	16	15	0	10	2	5	1	-4	4	3	69	-70
4	3	2	13	11	1	10	2	16	14	-3	4	3	61	-63
5	3	2	13	-11	4	10	2	13	7	-2	4	3	62	61
-7	4	2	16	18	-4	11	2	5	-9	0	4	3	35	34
-6	4	2	15	18	-3	11	2	6	8	1	4	3	22	-21
-5	4	2	54	56	0	11	2	23	23	2	4	3	61	-62
-4	4	2	57	58	4	11	2	19	-22	3	4	3	50	-49
-3	4	2	50	49	-5	12	2	35	-33	4	4	3	40	-38
-2	4	2	12	-10	-4	12	2	39	-43	-6	5	3	11	9
-1	4	2	81	-81	-3	12	2	39	-37	-4	5	3	67	-66
0	4	2	54	-54	-2	12	2	49	-50	-3	5	3	14	-13
2	4	2	14	-14	0	12	2	14	15	-2	5	3	63	-62
3	4	2	47	48	1	12	2	11	-11	-1	5	3	23	-24
4	4	2	40	41	3	12	2	24	-25	0	5	3	53	55
5	4	2	9	7	4	12	2	22	-24	1	5	3	52	50
-7	5	2	25	26	-5	13	2	9	-8	2	5	3	61	60
-6	5	2	13	15	-3	13	2	52	-50	3	5	3	13	11

Fortsetzung von Tab. 22

h	k	l	F_o	F_c
-6	6	3	10	6
-5	6	3	16	-19
-3	6	3	11	-11
-2	6	3	26	25
-1	6	3	15	18
0	6	3	24	-27
1	6	3	11	11
2	6	3	35	35
3	6	3	31	-31
4	6	3	19	18
-7	7	3	12	-5
-6	7	3	18	-18
-3	7	3	25	-27
-2	7	3	60	60
-1	7	3	19	18
0	7	3	15	-10
1	7	3	42	42
2	7	3	28	-30
4	7	3	13	10
-5	8	3	11	13
-4	8	3	21	-20
-3	8	3	13	-12
-2	8	3	56	56
-1	8	3	24	26
0	8	3	92	95
1	8	3	53	55
2	8	3	19	18
3	8	3	15	15
4	8	3	7	-13
-6	9	3	35	34
-5	9	3	34	34
-4	9	3	17	16
-2	9	3	35	-34
-1	9	3	25	-26
0	9	3	5	-7
1	9	3	29	-31
3	9	3	11	12
4	9	3	21	-20
-6	10	3	29	-29
-5	10	3	37	-37
-1	10	3	24	25
0	10	3	36	-36
1	10	3	43	-43
2	10	3	41	-40
3	10	3	32	-30
4	10	3	13	-14
-5	11	3	17	-17
-3	11	3	21	-19
-2	11	3	10	9
-4	12	3	19	-18
-1	12	3	10	11
0	12	3	22	20
1	12	3	17	18
2	12	3	17	-17
3	12	3	8	4
-5	13	3	12	-5
-3	13	3	38	38
-2	13	3	13	12
0	13	3	7	0
1	13	3	13	-17
2	13	3	14	-15
-4	14	3	7	-1
-3	14	3	19	20
-2	14	3	20	18
-1	14	3	31	29
0	14	3	36	35
1	14	3	27	27
2	14	3	9	6
-1	15	3	8	-7
0	15	3	10	-9
1	15	3	16	-13
2	15	3	6	-3
-2	16	3	11	-10
0	16	3	23	-22
1	16	3	26	-23
-2	17	3	12	16
0	17	3	7	-2
-7	0	4	25	23
-5	0	4	53	-54
-4	0	4	34	34
-3	0	4	55	-54
-2	0	4	87	89
-1	0	4	203	201
0	0	4	126	124
1	0	4	104	106
2	0	4	38	37
-7	1	4	37	36
-6	1	4	25	25
-5	1	4	49	50
-3	1	4	66	-66
-2	1	4	30	-30
-1	1	4	93	-91
0	1	4	19	-20
1	1	4	71	69
-7	2	4	30	-31
-6	2	4	26	-24
-3	2	4	39	38
-2	2	4	26	25
-1	2	4	64	-65
0	2	4	10	-11
1	2	4	78	-77
2	2	4	34	-33
-7	3	4	25	-25
-5	3	4	29	-29
-4	3	4	10	-9
-3	3	4	62	62
-2	3	4	9	5
-1	3	4	57	57
0	3	4	7	-9
1	3	4	9	-6
3	3	4	26	-28
-6	4	4	21	-22
-5	4	4	46	-48
-4	4	4	39	-36
-3	4	4	38	-37
-2	4	4	14	14
-1	4	4	40	39
1	4	4	10	8
2	4	4	20	-19
3	4	4	44	-47
-7	5	4	23	-22
-6	5	4	31	-30
-2	5	4	46	47
0	5	4	38	-39
1	5	4	12	-11
2	5	4	19	-15
3	5	4	13	15
4	5	4	22	24
-7	6	4	14	17
-5	6	4	19	21
-4	6	4	11	-9
-3	6	4	21	22
-2	6	4	63	64
-1	6	4	85	88
0	6	4	65	66
1	6	4	44	46
-6	7	4	24	24
-5	7	4	35	36
-4	7	4	36	36
-3	7	4	11	4
-2	7	4	13	11
-1	7	4	31	-29
0	7	4	36	-34
1	7	4	33	-33
4	7	4	8	-10
-7	8	4	14	-13
-6	8	4	12	-14
-5	8	4	16	12
-2	8	4	26	-24
-1	8	4	43	-44
0	8	4	55	-55
1	8	4	37	-36
2	8	4	26	-25
-6	9	4	19	-17
-5	9	4	13	-12
-3	9	4	63	64
-2	9	4	42	43
-1	9	4	29	28
0	9	4	14	11
1	9	4	33	-33
2	9	4	31	-31
3	9	4	22	-15
-5	10	4	33	-31
-4	10	4	19	-18
-2	10	4	24	-23
0	10	4	5	2
2	10	4	17	-19
-6	11	4	12	-16
-5	11	4	12	5
-1	11	4	26	-28
0	11	4	11	-4
1	11	4	14	14
3	11	4	27	26
-5	12	4	29	27
-4	12	4	11	10
-3	12	4	45	43
0	12	4	31	29
3	12	4	19	20
-3	13	4	26	24
-1	13	4	13	11
1	13	4	27	-27
-5	14	4	13	-7
-4	14	4	11	-3

Fortsetzung von Tab. 22

h	k	l	F_o	F_c
-3	14	4	31	-29
-2	14	4	28	-26
0	14	4	25	-23
-3	15	4	11	0
-2	15	4	19	19
0	15	4	12	-12
-6	1	5	8	-9
-4	1	5	32	32
-3	1	5	60	59
-2	1	5	62	63
-1	1	5	16	18
0	1	5	26	-26
1	1	5	27	-27
2	1	5	46	-47
4	1	5	20	-18
-7	2	5	7	2
-4	2	5	62	-64
-3	2	5	40	-42
-2	2	5	115	-115
-1	2	5	61	-60
0	2	5	50	-50
1	2	5	12	-12
2	2	5	11	-2
3	2	5	8	-13
-8	3	5	26	-26
-7	3	5	24	-25
-6	3	5	12	11
-5	3	5	20	23
-4	3	5	40	41
-2	3	5	50	-52
-1	3	5	41	-44
0	3	5	68	-67
2	3	5	48	48
3	3	5	36	37
4	3	5	46	47
-6	4	5	5	9
-5	4	5	57	58
-4	4	5	85	86
-3	4	5	67	69
-2	4	5	67	69
-1	4	5	45	45
0	4	5	42	-43
1	4	5	20	20
2	4	5	13	-4
3	4	5	20	23
4	4	5	25	26
-6	5	5	33	-33
-5	5	5	12	12
-4	5	5	15	-15
-3	5	5	24	23
-2	5	5	79	80
0	5	5	23	21
1	5	5	27	-27
2	5	5	42	-41
3	5	5	13	-18
4	5	5	16	-16
-6	6	5	22	21
-4	6	5	55	-55
-3	6	5	24	-25
-2	6	5	71	-71
0	6	5	58	57
1	6	5	18	17
2	6	5	35	34
4	6	5	13	-13
-6	7	5	21	22
-4	7	5	37	38
-3	7	5	14	14
-2	7	5	38	-39
0	7	5	24	-25
-3	8	5	49	-48
-2	8	5	40	-40
-1	8	5	86	-88
0	8	5	62	-65
2	8	5	27	-27
3	8	5	12	4
-7	9	5	20	-16
-6	9	5	27	-29
-3	9	5	9	9
-2	9	5	24	25
0	9	5	20	21
1	9	5	9	7
3	9	5	28	26
-6	10	5	37	37
-5	10	5	30	30
-3	10	5	46	46
0	10	5	19	19
2	10	5	19	20
3	10	5	19	14
-5	11	5	12	-9
-1	11	5	11	9
0	11	5	6	-7
-6	12	5	15	6
-3	12	5	26	-23
-2	12	5	19	-18
-1	12	5	14	-16
-5	13	5	13	11
-2	13	5	11	-10
-1	13	5	13	-14
-2	14	5	21	-20
-1	14	5	18	-17
0	14	5	22	-19
1	14	5	24	-22
-4	15	5	13	-7
-3	15	5	11	-4
0	15	5	22	24
-3	16	5	9	4
-7	0	6	24	-23
-6	0	6	11	10
-5	0	6	24	-26
-4	0	6	46	-45
-2	0	6	160	-159
-1	0	6	46	-46
0	0	6	72	-71
1	0	6	47	-47
3	0	6	12	-9
-8	1	6	22	-19
-6	1	6	25	-25
-5	1	6	61	-62
-4	1	6	21	-22
-3	1	6	44	-46
-2	1	6	17	19
-1	1	6	90	88
0	1	6	23	23
1	1	6	60	58
2	1	6	31	31
-7	2	6	40	41
-6	2	6	19	20
-5	2	6	54	55
-3	2	6	37	-36
-1	2	6	29	-28
0	2	6	17	12
1	2	6	59	60
3	2	6	32	31
-8	3	6	9	5
-7	3	6	6	9
-5	3	6	17	17
-4	3	6	44	-44
-2	3	6	33	-32
-1	3	6	29	-27
0	3	6	23	23
2	3	6	12	13
3	3	6	13	6
-6	4	6	24	27
-5	4	6	32	32
-4	4	6	41	44
-3	4	6	47	47
-2	4	6	20	19
2	4	6	29	29
-7	5	6	26	23
-5	5	6	6	-9
0	5	6	14	-14
1	5	6	19	-20
2	5	6	29	-30
3	5	6	27	-28
-7	6	6	10	-10
-6	6	6	17	-15
-5	6	6	24	-22
-4	6	6	43	-44
-3	6	6	58	-59
-2	6	6	26	-28
-1	6	6	55	-55
0	6	6	19	-22
1	6	6	26	-24
2	6	6	25	-25
3	6	6	19	-15
-5	7	6	28	-27
-4	7	6	35	-35
-3	7	6	39	-41
-1	7	6	20	21
1	7	6	49	48
2	7	6	35	34
3	7	6	21	20
-7	8	6	23	24
-6	8	6	32	31
-5	8	6	13	13
-4	8	6	1	1
-1	8	6	20	20
0	8	6	11	10
1	8	6	25	25
2	8	6	14	14
3	8	6	19	18
-6	9	6	9	6

Fortsetzung von Tab. 22

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
-4	9	6	29	-30	1	4	7	30	-28	-5	0	8	11	19
-3	9	6	15	-18	3	4	7	36	-35	-4	0	8	23	-22
-2	9	6	6	-8	-7	5	7	13	20	-3	0	8	43	44
0	9	6	17	16	-5	5	7	15	-13	-2	0	8	81	82
1	9	6	10	6	-3	5	7	66	-66	-1	0	8	90	90
-7	10	6	11	-11	0	5	7	27	26	0	0	8	11	82
-4	10	6	28	27	1	5	7	46	44	1	0	8	22	18
-3	10	6	36	36	2	5	7	15	14	-5	1	8	47	47
-2	10	6	18	16	-6	6	7	25	-26	-4	1	8	12	-12
-1	10	6	30	31	-3	6	7	17	21	-3	1	8	43	-43
1	10	6	8	-4	-2	6	7	40	41	-2	1	8	88	-89
-5	11	6	21	-21	-1	6	7	12	-17	-1	1	8	39	-42
-2	11	6	15	10	0	6	7	12	5	0	1	8	36	-37
-1	11	6	27	26	1	6	7	17	-16	1	1	8	21	-17
-6	12	6	34	-34	-7	7	7	31	-31	2	1	8	25	23
-5	12	6	31	-28	-6	7	7	17	-18	-8	2	8	30	-35
-4	12	6	29	-28	-5	7	7	24	-24	-7	2	8	29	-31
-3	12	6	50	-48	-4	7	7	44	-46	-6	2	8	23	-23
-4	13	6	25	-21	-3	7	7	21	23	-5	2	8	41	-42
-2	13	6	22	-21	-2	7	7	30	30	-4	2	8	34	34
-1	13	6	18	-13	-1	7	7	26	29	-3	2	8	5	7
0	13	6	30	25	0	7	7	33	35	-2	2	8	8	-7
1	13	6	19	16	-6	8	7	19	19	0	2	8	55	-57
-1	15	6	19	13	-5	8	7	16	-18	1	2	8	29	-30
0	15	6	7	-3	-4	8	7	34	35	-7	3	8	12	7
-2	16	6	22	22	-3	8	7	35	35	-6	3	8	29	-30
-6	1	7	12	-9	-2	8	7	15	15	-5	3	8	23	23
-5	1	7	21	-22	-1	8	7	65	68	-4	3	8	37	35
-4	1	7	40	-40	0	8	7	35	35	-3	3	8	13	-11
-3	1	7	13	7	1	8	7	18	18	-2	3	8	40	41
-2	1	7	22	21	-7	9	7	22	19	0	3	8	21	-21
-1	1	7	36	37	-6	9	7	13	14	-7	4	8	25	-24
0	1	7	37	37	-4	9	7	28	27	-6	4	8	25	-25
1	1	7	41	41	-3	9	7	12	-20	-5	4	8	30	-32
2	1	7	12	13	-2	9	7	15	-16	-4	4	8	28	-29
-8	2	7	10	4	-1	9	7	26	-29	-3	4	8	11	12
-5	2	7	48	48	0	9	7	48	-48	-1	4	8	28	-29
-4	2	7	39	40	2	9	7	19	-16	0	4	8	11	16
-3	2	7	43	43	-7	10	7	30	-28	1	4	8	9	-11
-2	2	7	63	63	-6	10	7	42	-41	2	4	8	17	-15
-1	2	7	28	30	-2	10	7	13	11	-7	5	8	20	-22
0	2	7	50	51	-1	10	7	18	-18	-6	5	8	11	3
1	2	7	30	28	0	10	7	26	-25	-4	5	8	45	46
2	2	7	22	20	1	10	7	35	-36	-3	5	8	43	44
3	2	7	15	11	2	10	7	32	-29	-1	5	8	19	16
-8	3	7	33	34	-3	11	7	25	24	2	5	8	13	5
-6	3	7	18	18	0	11	7	21	19	-8	6	8	17	14
-5	3	7	5	-2	1	11	7	13	-6	-7	6	8	21	15
-4	3	7	27	-26	-5	12	7	10	-10	-5	6	8	25	24
-2	3	7	56	-55	-2	12	7	12	-2	-4	6	8	51	50
-1	3	7	24	-24	-1	12	7	15	17	-3	6	8	47	48
0	3	7	9	-4	0	12	7	12	5	-2	6	8	66	65
1	3	7	44	-45	1	12	7	10	8	-1	6	8	67	68
2	3	7	11	-14	-4	13	7	14	9	0	6	8	35	34
-7	4	7	26	-26	-3	14	7	28	27	-6	7	8	26	24
-6	4	7	22	-21	-2	14	7	24	23	-5	7	8	9	4
-5	4	7	72	-73	-1	14	7	19	21	-4	7	8	13	-9
-4	4	7	28	-29	0	14	7	19	18	-3	7	8	21	-19
-3	4	7	39	-39	-3	15	7	12	-7	-2	7	8	32	-34
-2	4	7	18	-18	-2	15	7	12	-7	-1	7	8	35	-33
-1	4	7	6	6	-8	0	8	40	38	0	7	8	20	-21

Fortsetzung von Tab. 22

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	7	8	11	7	-6	6	9	22	20	-2	3	10	10	-4
-6	8	8	13	-13	-5	6	9	14	14	-1	3	10	22	-25
-2	8	8	27	-27	-4	6	9	27	-25	0	3	10	18	-17
-1	8	8	27	-26	-3	6	9	76	-76	-8	4	10	15	11
0	8	8	48	-46	-2	6	9	27	-29	-7	4	10	24	25
1	8	8	21	-23	0	6	9	32	-21	-6	4	10	29	28
-6	9	8	9	-6	1	6	9	34	35	-5	4	10	33	35
-4	9	8	28	28	-8	7	9	6	3	-4	4	10	15	20
-3	9	8	26	27	-5	7	9	36	37	1	4	10	10	15
-2	9	8	26	24	-2	7	9	15	-14	-8	5	10	21	17
1	9	8	16	-15	-1	7	9	48	-49	-7	5	10	13	-8
-6	10	8	13	-17	-4	8	9	35	-34	-6	5	10	36	-36
-5	10	8	15	-13	-2	8	9	51	-50	-4	5	10	9	-10
-4	10	8	61	-61	-1	8	9	25	-28	-3	5	10	7	0
-3	10	8	21	-23	0	8	9	14	-16	-2	5	10	17	19
1	10	8	13	16	1	8	9	22	-19	-1	5	10	16	17
-5	11	8	22	22	-5	9	9	7	14	1	5	10	17	-16
-2	11	8	19	-22	-4	9	9	20	19	-8	6	10	11	-12
-1	11	8	8	-8	-7	10	9	32	30	-7	6	10	35	-33
0	11	8	13	-6	-6	10	9	27	25	-6	6	10	19	-16
-5	12	8	13	13	-5	10	9	16	14	-5	6	10	36	-36
-4	12	8	44	40	-4	10	9	32	31	-4	6	10	50	-51
-3	12	8	25	25	-2	10	9	27	25	-3	6	10	37	-38
-2	12	8	28	27	-1	10	9	15	17	-1	6	10	7	-11
-1	12	8	24	24	0	10	9	22	21	0	6	10	14	-12
-5	13	8	12	9	-4	11	9	15	-16	-8	7	10	15	12
-4	13	8	11	-5	-2	11	9	12	14	-6	7	10	20	-30
-1	13	8	11	-13	-6	12	9	18	14	-5	7	10	23	-23
-3	14	8	22	-19	-5	12	9	13	-11	-4	7	10	36	-33
-2	14	8	28	-24	-3	12	9	26	-23	-2	7	10	8	11
-3	15	8	14	10	-2	12	9	24	-23	-1	7	10	36	38
-8	1	9	13	-9	-1	12	9	16	-13	0	7	10	29	28
-4	1	9	31	31	-5	13	9	8	-8	-7	8	10	18	20
1	1	9	15	-14	-1	13	9	12	-9	-6	8	10	34	33
-7	2	9	16	12	-4	14	9	11	-2	-4	8	10	14	14
-6	2	9	50	-50	-3	14	9	16	-14	-3	8	10	8	10
-5	2	9	65	-65	-2	14	9	15	-12	-1	8	10	8	-8
-4	2	9	47	-49	-8	0	10	32	-32	-6	10	10	20	-15
-3	2	9	93	-94	-6	0	10	85	-85	-5	10	10	10	-3
-2	2	9	63	-64	-5	0	10	45	-46	-4	10	10	16	17
0	2	9	16	13	-4	0	10	44	-44	-3	10	10	14	14
-6	3	9	31	31	-3	0	10	57	-56	-2	10	10	15	14
-5	3	9	70	71	-1	0	10	10	-12	-6	11	10	8	-6
-4	3	9	44	46	0	0	10	18	-21	-5	11	10	14	-15
-3	3	9	6	7	-8	1	10	19	17	-4	11	10	20	-19
-2	3	9	9	-6	-7	1	10	7	7	-2	11	10	8	7
-1	3	9	43	-45	-5	1	10	11	-9	-6	12	10	17	-11
0	3	9	28	-28	-4	1	10	59	-57	-5	12	10	28	-27
-6	4	9	23	23	0	1	10	35	36	-4	12	10	33	-34
-5	4	9	58	59	-8	2	10	25	27	-3	12	10	20	-21
-4	4	9	54	53	-7	2	10	49	48	-5	13	10	18	-15
-3	4	9	86	88	-6	2	10	57	59	-3	13	10	12	-11
-2	4	9	47	47	-5	2	10	19	17	-6	1	11	18	-19
-1	4	9	27	25	-2	2	10	30	-29	-5	1	11	28	-28
-7	5	9	17	-16	0	2	10	14	15	-2	1	11	12	15
-5	5	9	58	-59	1	2	10	23	15	-1	1	11	14	18
-4	5	9	16	-14	-8	3	10	14	-11	0	1	11	20	22
-2	5	9	7	7	-7	3	10	21	21	-8	2	11	13	15
-1	5	9	22	21	-6	3	10	18	20	-6	2	11	20	19
0	5	9	11	5	-4	3	10	21	17	-5	2	11	19	22
-7	6	9	46	44	-3	3	10	9	-12	-4	2	11	30	29

Fortsetzung von Tab. 22

h	k	l	F_o	F_c
-2	2	11	50	53
-1	2	11	33	31
-8	3	11	13	7
-5	3	11	9	-4
-3	3	11	21	-21
-2	3	11	11	11
0	3	11	25	-23
-8	4	11	24	-22
-7	4	11	42	-40
-6	4	11	40	-40
-5	4	11	13	-15
-4	4	11	26	-26
-3	4	11	15	-15
-2	4	11	14	16
-1	4	11	32	-32
0	4	11	9	-7
-8	5	11	17	18
-7	5	11	26	-24
-6	5	11	13	-12
-5	5	11	8	-6
-4	5	11	13	-17
-1	5	11	15	17
-4	6	11	28	30
-3	6	11	19	24
-1	6	11	11	-2
0	6	11	11	-11
-7	7	11	8	5
-6	7	11	25	-24
-5	7	11	29	-32
-2	7	11	13	14
-1	7	11	19	21
-7	8	11	22	24
-5	8	11	34	33
-1	8	11	14	9
-6	9	11	35	36
-5	9	11	21	21
-3	9	11	16	17
-2	9	11	21	-17
-1	9	11	32	-30
-6	10	11	32	-30
-5	10	11	27	-27
-3	10	11	17	18
-2	10	11	13	5
-2	11	11	16	17
-6	0	12	24	23
-4	0	12	28	23
-3	0	12	10	5
-2	0	12	50	50
-8	1	12	16	19
-7	1	12	40	40
-6	1	12	17	19
-5	1	12	24	27
-3	1	12	46	-45
-2	1	12	25	-27
-1	1	12	34	-36
-7	2	12	43	-42
-6	2	12	26	-28
-1	2	12	20	-24
-6	3	12	17	15
-5	3	12	7	-1
-8	4	12	9	-11
-4	4	12	11	15
-3	4	12	10	-11
-2	4	12	24	-22
-7	5	12	19	-17
-5	5	12	22	22
-4	5	12	15	12
-2	5	12	21	20
-7	6	12	13	10
-6	6	12	12	15
-3	6	12	45	45
-2	6	12	29	26
-1	6	12	19	20
-7	7	12	13	14
-6	7	12	21	22
-5	7	12	7	10
-2	7	12	26	-22
-7	8	12	19	-20
-5	8	12	10	5
-4	8	12	7	-6
-6	9	12	11	11
-4	9	12	6	7
-5	10	12	15	-16
-4	10	12	19	-20
-3	10	12	29	-28
-5	11	12	26	24
-4	11	12	19	16
-8	1	13	18	18
-3	1	13	20	-21
-6	2	13	14	-12
-5	2	13	29	-27
-4	2	13	42	-42
-3	2	13	30	-30
-2	2	13	32	-31
-6	3	13	41	39
-5	3	13	30	25
-4	3	13	26	25
-2	3	13	13	-12
-6	4	13	14	3
-5	4	13	17	18
-4	4	13	42	41
-3	4	13	35	35
-2	4	13	25	25
-6	5	13	19	-17
-5	5	13	14	-14
-4	5	13	32	-32
-6	6	13	22	21
-4	6	13	41	-43
-2	6	13	18	-19
-7	7	13	[illegible]	[illegible]
-6	7	13	26	25
-6	8	13	21	-17
-4	8	13	25	-26
-3	8	13	30	-30
-5	9	13	13	14
-7	0	14	37	-33
-6	0	14	61	-59
-5	0	14	60	-59
-4	0	14	44	-43
-3	0	14	9	-4
-5	1	14	28	-27
-8	2	14	25	25
-7	2	14	45	41
-6	2	14	13	14
-5	2	14	21	18
-4	2	14	13	-6
-3	2	14	14	-20
-6	4	14	23	23
-7	5	14	15	-9
-6	5	14	8	-9
-4	5	14	13	-9
-7	6	14	25	-18
-6	6	14	27	-25
-5	6	14	29	-27
-4	6	14	25	-26
-5	7	14	13	-5
-4	7	14	10	-2
-7	1	15	14	-9
-7	2	15	15	13
-6	2	15	17	20
-5	2	15	13	16
-6	3	15	14	-14
-5	3	15	8	-15
-4	3	15	24	-24
-5	4	15	12	-11
-6	5	15	19	-16

7. Liste der verwendeten Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet :

GUINIER — Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, von K. KROGMANN, Karlsruhe 1967

GIVER — Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K. KROGMANN, Karlsruhe 1967

MOLGEO — Algol-Programm zur Berechnung der "besten" Ebene durch einen Satz gegebener Atome, von W. RUTTEN, H. GEISE und B. HESPER, Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht 1963

CAD4-LP — Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisations-Korrektur der Messwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS, von U. MÜLLER und M. WEISHAUPT, Marburg/Tübingen 1971/76

X-RAY 67 — Fortran-Programmsystem für Röntgenstrukturbestimmungen, von J. M. STEWART, F. A. KUNDELL und J. C. BALDWIN, Maryland 1967

SHELX-76 — Fortran-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, von G. SHELDRICK, Cambridge 1976

ORTEP Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line Magnetband-Zeichengerätes, von C. K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboraty Tennessee 1965

Die Rechnungen mit dem Programm X-RAY 67 wurden an der Rechenanlage CDC 3300, alle übrigen Rechnungen an der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen ausgeführt.
Die Rechnungen und Zeichnungen mit dem Programm ORTEP erfogten an der Rechenanlage CDC 6600 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das komplexchemische Verhalten von Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid gegenüber Lewis-Säuren und -Basen eingehend untersucht.

Cl_3VNCl reagiert mit der Lewissäure Antimonpentachlorid unter Bildung des thermisch wenig stabilen und extrem hydrolyseempfindlichen Molekülkomplexes $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$. Mit anderen Lewissäuren wie Bortrichlorid und Aluminiumtrichlorid findet keine Reaktion statt, während mit Arsentrifluorid das Cl_3VNCl unter Zersetzung flouriert und reduziert wird.
$Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten a = 12.837, b = 6.286, c = 24.761 Å, ß = 107.41° und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.
Wie die Strukturbestimmung bei -95°C ergeben hat (R=2.6%) liegen isolierte $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$-Moleküle vor, in denen das Cl_3VNCl mit zwei $SbCl_5$-Molekülen über asymmetrische Chlor-Brücken verknüpft ist. Durch die Brückenbindungen erreichen die Metallatome die Koordinationszahl sechs in Form verzerrter über Kanten verknüpfter Oktaeder. Die VNCl-Gruppierung bleibt dabei im Vergleich zum gasförmigen und festen Cl_3VNCl in ihrer Geometrie erhalten, was auch schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Das Packungsprinzip der Struktur weist auf eine

dichteste Kugelpackung der Chloratome hin. Obwohl $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ die einzige Verbindung des Cl_3VNCl mit einer Lewissäure ist, läßt sich die Verbindungsbildung nicht als Lewis-Säure/Base-Reaktion erklären.

Gegenüber Elektronendonatoren verhält sich das Cl_3VNCl jedoch wie eine typische Lewissäure. Mit 2,2'-Bipyridyl reagiert es in schwach exothermer Reaktion zu dem neuen sehr luftempfindlichen Molekülkomplex $Cl_3(bipy)$-VNCl. Dieser kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern a = 8.004, b = 16.015, c = 14.375 Å, ß = 131.46° und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturbestimmung erfolgte mit direkten Methoden und konnte bis zu einem Gütewert von R = 3.9 % verfeinert werden. Der Kristallverband besteht aus isolierten $Cl_3(bipy)VNCl$-Molekülen, in denen der Ligand koordinativ an das Zentralatom gebunden ist. Das Vanadiumatom ist dadurch oktaedrisch von jeweils drei Chlor- und Stickstoffatomen umgeben. Das Molekül besitzt annähernd C_s-Symmetrie, wobei der Bipy-Ligand mit der VNCl-Gruppe und einem weiteren Chloratom auf der Spiegelebene liegen. Die VNCl-Gruppe bleibt auch hier linear, die Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung ist gegenüber dem Cl_3VNCl geringfügig gelockert, was jedoch nicht zu einer Abwinkelung der VNCl-Gruppierung führt.
Mit Pyridin ergibt Cl_3VNCl die neu dargestellten sehr luftempfindlichen Komplexverbindungen $Cl_3(py)VNCl$ und $Cl_3(py)_2VNCl$, in denen die VNCl-Gruppe, wie schwingungsspektroskopisch nachgewiesen wurde, ebenfalls unverändert vorliegt. Für den 1:1-Komplex wird, aufgrund des

Koordinationsstrebens des Vanadium(V) zur Koordintionszahl sechs und der schlechten Löslichkeit der Verbindung in polaren organischen Solventien, eine polymere Kettenstruktur angenommen, während die Struktur des $Cl_3(py)_2$-VNCl analog zum Cl_3(bipy)VNCl aus isolierten Molekülen aufgebaut sein muß.

Mit den tertiären Phosphinen Triphenylphosphin (Ph_3P) und n-Tributylphosphin (Bu_3P) lassen sich mit Cl_3VNCl die bislang unbekannten Molekülkomplexe $Cl_3(Ph_3P)$VNCl und $Cl_3(Bu_3P)$VNCl darstellen. ^{31}P-NMR-Messungen sprechen für direkte Vanadium-Phosphor-Bindungen in den Komplexen. Die erstmals für Verbindungen von Vanadium und Phosphor bestimmten chemischen Verschiebungen des ^{31}P-Signals liegen bei -59.4 (Bu_3P-) und -97.2 ppm (Ph_3P-Komplex). Molekulargewichtsbestimmungen deuten auf einen monomeren Aufbau der Komplexe hin. Die entsprechenden Phosphinkomplexe des $VOCl_3$ lassen sich nicht darstellen.

Abschließend lässt sich sagen, daß die VNCl-Gruppe des Cl_3VNCl in der Chemie der Element-Stickstoff-Chlor-Verbindungen als Ausnahme anzusehen ist. Dies führt zu der Annahme, daß das Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid und die in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen nicht als Derivate des Chloramins mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff aufzufassen sind. Offensichtlich handelt es sich um Nitrenkomplexe, in denen der Nitrenligand $\langle$N-Cl durch eine Komplexbindung am Übergangsmetall unter Ausbildung einer Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung stabilisiert ist.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) K. DEHNICKE und J. STRÄHLE, Z. anorg. allg. Chem. 339, 171 (1965)

2) J. STRÄHLE und K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965)

3) J. STRÄHLE und H. BÄRNIGHAUSEN, Angew. Chem. 78, 450 (1966)

4) L. V. VILKOV und I. I. NAZARENKO, Z. structurnoij. Chim. 8, 346 (1967)

5) D. P. STEVENSON und V. SCHOMAKER, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1913 (1940)

6) G. E. MOORE und R. M. BADGER, J. Amer. Chem. Soc. 74, 6076 (1952)

7) J. HAASE, H. OBERHAMMER, W. ZEIL, O. GLEMSER und R. MEWS, Z. Naturforsch. 25a, 1997 (1970)

8) H. OBERHAMMER, Z. Naturforsch. 26a, 280 (1971)

9) R. N. BROWN, Acta crystallogr. [Copenhagen], 14, 711 (1961)

10) R. L. COOK und M. C. L. GERRY, J. Chem. Phys. 53, 2525 (1970)

11) J. STRÄHLE und H. BÄRNIGHAUSEN, Z. anorg. allg. Chem. 357, 325 (1968)

12) H. OBERHAMMER und J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 30a, 325 (1975)

13) H. LEIMEISTER und K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. 415, 115 (1975)

14) K. DEHNICKE und V. FERNANDEZ, Chem. Ber. 109, 488 (1976)

15) R. APPEL und A. HAUSS, Z. anorg. allg. Chem. 311, 488 (1962)

16) D. BABEL und D. GREIFENEDER, Z. Chem. Ing. Techn. 39, 812 (1967)

17) W. KLEMM und E. HOSCHEK, Z. anorg. allg. Chem. 226, 359 (1936)

18) W. KLEMM, Magnetochemie, Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1936

19) V. FERNANDEZ und K. DEHNICKE, Naturwissenschaften 62, 181 (1975)

20) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. B19, 231 (1932)

21) J. R. BEATTIE und M. WEBSTER, J. chem. Soc. 1963, 38

22) O. REDLIEH, T. KURZ und P. ROSENFELD, Z. physik. Chem. B19, 231 (1932)

23) W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leopold Voss, Leipzig 1934

24) D. T. CROMER und J. B. MANN, Acta Cryst. A24, 321 (1968)

25) A. BONDI, J. Physic. Chem. 68, 441 (1961)

26) H. G. BACHMANN und W. H. BARNES, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 115, 215 (1961)

27) H. PREISS, Z. anorg. allg. Chem. 380, 71 (1970)

28) U. MÜLLER und H. BÄRNIGHAUSEN, Acta Cryst. B26, 1671 (1970)

29) H. HENKE, E. BUSCHMANN und H. BÄRNIGHAUSEN, Acta Cryst. B29, 2622 (1973)

30) S. M. OHLBERG, J. Amer. Chem. Soc. 81, 811 (1959)

31) A. F. WELLS, Z. Kristallogr. 100, 189 (1938)

32) E. S. CLARK, D. H. TEMPLETON und C. H. MACGILLAVRY, Acta Cryst. 11, 284 (1958)

33) A. SLAWISCH und A. JANNOPULOS, Chemiker-Ztg. 94, 547 (1970)

34) J. R. FERRARO, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York 1971

35) T. MÜNDORF und K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. 408, 146 (1974)

36) M. WEISHAUPT, Dissertation, Tübingen 1977

37) W. N. LIPSCOMB und A. G. WHITTAKER, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2019 (1945)

38) H. FUNK, W. WEISS und M. ZEISING, Z. anorg. allg. Chem. 296, 36 (1958)

39) L. PAULING, The Nature of the chemical Bond, Ithaka, New York 1960

40) G. ALBRECHT, Z. Chem. 5, 182 (1963)

41) M. ELDER und D. HALL, Inorg. Chem. 8, 1268 (1969)

42) L. MERRIT und E. D. SCHROEDER, Acta Cryst. 9, 801 (1956)

43) V. G. ALBANO, P. L. BELLOW und M. SANSONI, Inorg. Chem. 8, 298 (1969)

44) K. HÖHNE, J. JANDER, K. KNUTH und D. SCHLEGEL, Z. anorg. allg. Chem. 386, 316 (1971)

45) H. HARTL, J. SCHÖNER, J. JANDER und H. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. 413, 61 (1975)

46) International Tables for X-RAY Crystallography, Vol.III(1968), p. 275, Tab. 4. 2.

47) C. H. KLINE und J. TURKEVICH, J. chem. Physics 12, 300 (1944)

48) M. J. USCHAKON und W. O. TSCHISTOW, J. allg. Chem. (russ.) 7, 253 (1937)

49) L. S. MERIWETHER und J. R. LETO, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3192 (1961)

50) W. A. HENDERSON und S. A. BUCKLER, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5794 (1960)

51) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND und W. MCTARLANE, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5573 (1967)

52) W. PETZOLD, Die Cerimetrie, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. 1955

53) W. SCHÖNINGER, Mikrochim Acta 1955, 123

54) P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York 1956

55) N. WIBERG, H. W. HÄRING und O. SCHIEDA, Angew. Chem. 88, 383 (1976)

56) M. VEITH, Angew. Chem. 88, 384 (1976)

L E B E N S L A U F

Klaus-Peter Lörcher ,
geboren am 5. Juli 1948 in Karlsruhe als einziger Sohn des Bankkaufmanns Otto W. Lörcher und seiner Ehefrau Elfriede A. geborene Lock.

Schulbildung
1955 bis 1959 Volksschule in Karlsruhe
1959 bis 1967 Max-Planck-Gymnasium in Karlsruhe,
Reifezeugnis vom 28. Juni 1967

Studium
Beginnend mit dem Wintersemester 1967/68 Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH), Abschluss der Diplomchemiker-Vorprüfung am 15. April 1970, Diplomchemiker-Hauptprüfung im Juli 1972.

Diplomarbeit vom September 1972 bis März 1973 mit dem Thema " Über die Systeme Gold-Chlor und Gold-Brom. Die Kristallstruktur von Gold(I)-Chlorid ".
Dissertation von April 1973 bis September 1973 an der Universität Karlsruhe und ab Oktober 1973 bis November 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Strähle mit dem Thema " Über das komplexchemische Verhalten von Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid, Cl_3VNCl. Die Kristallstruktur der Molekülkomplexe $Cl_3VNCl(SbCl_5)_2$ und $Cl_3(bipy)VNCl$ ".

Lehr- bzw. Assistententätigkeit

Von September 1971 bis September 1973 Vertragslehrer für das Fach Chemie am Humboldt-Gymnasium Karlsruhe. Von Oktober 1973 bis September 1975 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle, seit Oktober 1975 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren vor allem die Professoren und Dozenten :

H. Bärnighausen, G. Denk, U. Frank, E. Fitzer, G. Fritz, G. Hertz, C. Keller, K. Krogmann, D. Kummer, E. Lindner, G. Maier, H. Musso, W. Rüdorff, W. Ruppel, U. Schindewolf, G. Schröder, H. Schwarz, D. Seebach, J. Strähle, D. Vollmert und H. Volz .

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69